



HAL
open science

Etude du conditionnement d'alliages d'aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

Gabriel Poras

► To cite this version:

Gabriel Poras. Etude du conditionnement d'alliages d'aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien. Matériaux. Université de Montpellier, 2023. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-04631675v1⟩

HAL Id: tel-04631675

<https://hal.science/tel-04631675v1>

Submitted on 8 Jul 2024 (v1), last revised 24 Apr 2026 (v2)

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.



Distributed under a Creative Commons CC BY 4.0 - Attribution - International License

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité mixte de recherche 5257 - ICSM

Etude du conditionnement d'alliages d'aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

Présentée par Gabriel PORAS

Le 10 Novembre 2023

Sous la direction de Céline CAU DIT COUMES

Devant le jury composé de

Nathalie GRUET, Ingénieure Chercheuse (CEA, Saclay)

Fabrice LEROUX, Directeur de Recherche (ICCF)

Gwenn LE SAOUT, Professeur (IMT Mines Alès)

Xavier BOURBON, Responsable Scientifique (ANDRA)

Céline CAU DIT COUMES, Directrice de Recherche (CEA, Marcoule)

Sylvie DELPECH, Directrice de Recherche (CNRS, IJCLab)

Céline CANNES, Chargée de recherche (CNRS, IJCLab)

Stéphane PERRIN, Ingénieur de Recherche (CEA, Marcoule)

Rapporteuse

Rapporteur

Président du jury

Examineur

Directrice de thèse

Encadrante

Encadrante, invitée

Encadrant, invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier avec sincérité mon encadrement de thèse. J'ai eu la chance d'avoir un encadrement de haut niveau scientifique, mais également humainement très appréciable. Merci à vous Céline et Sylvie pour ma formation et les échanges sur l'électrochimie ; je n'y connaissais pas grand-chose en début de thèse et votre aide m'a permis de maîtriser cet aspect. Merci à toi Stéphane pour ta sollicitude en tant que chef de labo, toujours d'accord que ce soit pour des congrès ou pour acheter des équipements ; mais également pour ton apport scientifique sur l'étude des phénomènes de corrosion. Enfin, merci à toi Céline, tant pour l'encadrement au quotidien que pour les orientations scientifiques de la thèse. Sincèrement, je ne pense pas que j'aurais pu avoir une meilleure direction de thèse, j'ai beaucoup appris sur de nombreux aspects durant ma thèse et je sais que cela me sera utile pour la suite de ma carrière.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de juger mes travaux ; les rapports et échanges ont été très intéressants et ont soulevé des points à approfondir dans de futures recherches.

L'ensemble des membres du LCBC devenu ensuite LFCM ont évidemment tous mes remerciements pour leur accueil, leur aide pratique et les moments conviviaux que nous avons pu avoir. Merci à Michaël, Frédéric et Jean-Baptiste, pour leur aide sur des expérimentations et la gestion du labo. Merci à tous les techniciens du laboratoire m'ayant aidé sur de nombreuses techniques expérimentales, toujours avec gentillesse et une grande disponibilité : Jennifer, Adrien, Thomas, David R., Géraldine, Charène, Maryline, Karine et enfin Pascal. Merci aux secrétaires pour leur aide administrative, Myriam, Corine, Kelly et Magalie.

Je souhaiterais ensuite remercier quelques personnes pour leur aide sur des sujets précis mais ayant apporté beaucoup à ma thèse : Angélique Rousselet (LECBA, CEA Saclay) sans qui les expérimentations ABIE n'auraient pas pu se faire ; Frédéric Miserque (LECA, CEA Saclay) pour son aide concernant les analyses XPS apportant des éléments sur les oxydes de surface formés ; les laboratoires d'analyse ayant effectué certaines des caractérisations de ma thèse (Filab, SERMA Technologies, CEMHTI).

Je remercie profondément tous mes collègues doctorants, post-doctorants, CDD et stagiaires que j'ai connu sur HERA ou Marcoule. Je commencerais par Hugo, le meilleur stagiaire que j'ai encadré pendant ma thèse (certes, le seul). Je remercie Nicolas, Pauline, Rachel, Sébastien et Célia pour leur participation au bureau le mieux décoré du bâtiment ! Et pour la super ambiance qui régnait dans ce bureau. Merci à l'ensemble de la team HERA, Matthieu, Jihane, Georges, Charles R., Aline, Benoit, Laura, Abdelaziz, Charles B., Manon, Richard, Noéline, Ali, Loan, Laure, Stephen, Alexis... pour les nombreux échanges lors des déjeuners, pauses café ou sorties le soir. Merci aussi à tous les amis de Marcoule : Simon et Lucas pour tous ces « jeudis gourmets », Martin, Lorianne, Elise et Pia de la team vélo... Cette liste est forcément non-exhaustive car il m'est impossible de citer toutes les personnes avec qui j'ai pu passer des bons moments.

Enfin, pour finir, je souhaiterais dire un grand merci à ma famille. Même si la distance nous sépare j'ai eu l'occasion de rentrer régulièrement pour passer de bons moments et me reposer pendant les vacances. Ma thèse a aussi été pour vous l'occasion de venir découvrir la région avignonnaise. C'est grâce à votre soutien que j'ai pu avancer sereinement dans ma vie jusqu'à réussir ce doctorat.

Résumé

Le retraitement du combustible usé des réacteurs nucléaires de type Uranium Naturel – Graphite – Gaz a produit des déchets radioactifs de faible ou moyenne activité, contenant des alliages d'aluminium-magnésium (3 ou 5% massique de Mg), qui sont destinés à être cimentés avant stockage. Le ciment Portland est largement utilisé pour le conditionnement de ce type de déchets ; cependant, sa forte alcalinité provoque l'oxydation de l'Al avec production simultanée de dihydrogène. Des travaux antérieurs ont montré que le ciment phospho-magnésien (MKP) présente une meilleure compatibilité chimique avec l'Al en conduisant à la formation d'une couche protectrice d'alumine à la surface du métal. Cependant, son alcalinité réduite entraîne la corrosion du magnésium métallique. Ce travail de thèse a donc pour principal objectif d'étudier la réactivité des alliages Al/Mg en matrice cimentaire phospho-magnésienne.

La composition de la solution porale d'une pâte de ciment MKP est étudiée en fonction de la durée d'hydratation et du rapport massique eau/ciment (e/c). Des relations empiriques sont établies entre les compositions mesurées par différentes approches, permettant l'utilisation d'un protocole alternatif si la quantité d'eau résiduelle est insuffisante pour une extraction par pressage. La confrontation des données expérimentales aux simulations thermodynamiques montre que la solution porale de la pâte de rapport e/c = 0,51 reste largement sursaturée par rapport à son principal hydrate, la K-struvite, après 28 j d'hydratation. Un protocole est finalement proposé pour préparer des solutions porales synthétiques de la pâte de ciment MKP à l'échéance de 28 j ou à l'équilibre thermodynamique.

La corrosion de l'aluminium et des alliages Al/Mg (2 à 4,5%_{mas} de Mg) est ensuite étudiée dans des solutions porales synthétiques. Comme attendu, la solution porale de type Portland conduit à la corrosion totale de l'aluminium. Dans la solution représentative de la pâte de ciment MKP âgée de 28 j, la vitesse de corrosion de l'Al est diminuée, mais constante tout au long de l'étude. La surface corrodée est partiellement recouverte par une phase de composition proche de l'alumine. Les alliages sont corrodés plus rapidement que l'Al dans ces deux solutions. Enfin, dans la solution à l'équilibre avec la K-struvite, l'Al et ses alliages sont totalement passivés par la formation d'une couche continue et épaisse d'un phosphate de potassium et d'aluminium.

En matrice cimentaire MKP, le dégagement de dihydrogène mesuré par chromatographie en phase gazeuse est identique quel que soit l'alliage Al/Mg étudié. Les mesures d'impédance électrochimique font cependant apparaître des différences entre alliages. Ces résultats sont discutés par rapport aux limites des deux techniques expérimentales, et aux caractéristiques des alliages, en particulier de leur composition (présence d'impuretés ferriques). La comparaison des vitesses de corrosion déterminées dans le mortier MKP et en solution porale synthétique suggère une forte passivation des différents métaux dans la matrice cimentaire.

Ces résultats sont confirmés par une étude préliminaire d'un mortier MKP en conditions de stockage. En effet, aucune reprise de corrosion de l'Al et des alliages n'est observée suite à la resaturation en eau de la porosité du mortier. Par ailleurs, l'étude des évolutions minéralogiques se produisant à l'interface entre des pâtes de ciment MKP et Portland saturées montre que, sur une durée de 8 mois, les perturbations engendrées restent extrêmement limitées. Un phosphate de calcium précipite à l'interface sur une épaisseur de quelques micromètres.

Ces résultats offrent des perspectives intéressantes pour l'inertage de déchets historiques contenant de l'aluminium métallique, pur ou allié avec du magnésium.

Abstract

Reprocessing of spent fuel from the first generation of French nuclear reactors has produced radioactive waste, classified as low-level or intermediate-level, and containing aluminum-magnesium alloys (3 or 5wt% of Mg). It still needs to be stabilized and solidified before being sent to disposal. Portland cement is widely used for the conditioning of such type of waste; however, its high alkalinity causes aluminum oxidation, with simultaneous production of dihydrogen. Previous work has shown that magnesium potassium phosphate (MKP) cement has a better chemical compatibility with aluminum, enabling its passivation by the formation of a protective layer of alumina. However, its pore solution pH, close to 8, is detrimental to the passivation of magnesium metal. The main objective of this thesis work is therefore to study the reactivity of Al/Mg alloys in MKP cement matrix.

Due to a lack of available data, a study is first carried out to establish the composition of the pore solution of MKP cement paste as a function of its hydration time and water/cement mass ratio (w/c). Empirical relationships are established between the compositions measured by different approaches, allowing the use of an alternative protocol when the amount of residual water is too small for extraction by pressing. Comparing experimental data to thermodynamic simulations shows that the pore solution of MKP cement paste (w/c = 0.51) remains largely supersaturated with respect to its main hydrate, K-struvite, after 28 d of hydration. A protocol is finally proposed to produce synthetic pore solutions of MKP cement paste after 28 d of hydration or at thermodynamic equilibrium.

The corrosion of aluminum and Al/Mg alloys (2 to 4.5wt% of Mg) is then studied in synthetic pore solutions. As expected, the Portland-type pore solution leads to total corrosion of the Al sample studied. In the MKP-type pore solution at 28 d of hydration, the corrosion rate of Al decreases notably, but remains constant throughout the study. The corroded surface is partially covered by a phase with a composition close to alumina. Alloys are corroded faster than Al in both solutions. Finally, in the equilibrium solution with K-struvite, aluminum and its alloys are fully passivated by the formation of a continuous and thick layer of a potassium aluminum phosphate phase, with composition close to $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.

In MKP cement matrix, the release of dihydrogen measured by gas chromatography for aluminum and its alloys is similar regardless of the alloy studied. Electrochemical impedance measurements outline however some differences between the alloys. These results are discussed in relation to the limits of the two experimental techniques, and to the characteristics of the alloys, in particular their ferric impurity content. The comparison of the corrosion rates determined in MKP mortar and in synthetic pore solution suggests strong passivation of the different metals in the cement matrix.

These results are confirmed by a preliminary study of the evolution of MKP mortar under storage conditions. Indeed, no resumption of corrosion of Al and Al/Mg alloys is observed following water resaturation of the MKP mortar porosity, confirming that the slow-down in corrosion measured for these metals is linked to their passivation. Finally, the study of the mineralogical changes occurring at the interface between saturated MKP and Portland cement pastes shows that, over a period of 8 months, the disturbances remain extremely limited. A calcium phosphate phase precipitates over a thickness of a few micrometers.

These results offer interesting prospects for the conditioning of legacy radioactive waste containing metallic aluminum, either pure or alloyed with magnesium.

Sommaire général

Résumé	2
Abstract	5
Sommaire général.....	7
Glossaire.....	9
Introduction générale.....	11
Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien	15
1. Le conditionnement des déchets nucléaires : la stratégie française.....	16
2. Les déchets radioactifs d'alliages aluminium/magnésium	20
3. Conditionnement des alliages aluminium/magnésium dans une matrice cimentaire.....	27
4. Le ciment phospho-magnésien	32
5. Techniques de suivi de la corrosion en solution et en matrice cimentaire	37
6. Problématique de la thèse : les enjeux du conditionnement des alliages Al/Mg	45
Chapitre II : Composition de la solution porale d'une pâte de ciment phospho-magnésien....	49
1. Introduction	50
2. Etat de l'art sur la minéralogie et la solution porale du ciment phospho-magnésien	50
3. Matériels et méthodes.....	59
4. Influence du protocole d'extraction de la solution porale (à e/c=0,56 et 28 jours)	71
5. Evolution de la composition de la solution porale et de la minéralogie de la pâte cimentaire au cours de l'hydratation.....	81
6. Estimation de la composition de la solution porale d'une pâte de ciment de rapport e/c=0,51 après 28 jours d'hydratation	100
7. Bilan de l'étude	106
Chapitre III : Corrosion des alliages Al/Mg en solutions porales synthétiques	107
1. Etat de l'art sur la passivation de l'aluminium et des alliages Al/Mg par formation d'une couche oxydée.....	108
2. Matériels et méthodes.....	113
3. Comparaison des techniques analytiques de suivi de la corrosion de l'aluminium dans diverses solutions porales synthétiques	135
4. Influence de la composition de la solution porale sur la corrosion de l'aluminium	147
5. Influence de la teneur en magnésium dans l'alliage Al/Mg sur sa corrosion en solution de phosphate de potassium.....	163
6. Bilan de l'étude	171
Chapitre IV : Corrosion des alliages Al/Mg en matrice cimentaire phospho-magnésienne ..	173
1. Introduction.....	174

Sommaire général

2. Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages Al/Mg en matrice phospho-magnésienne.....	174
3. Matériels et méthodes.....	181
4. Modélisation des spectres d'impédance électrochimique et étude de la matrice cimentaire	185
5. Analyse de la corrosion des alliages Al/Mg dans un mortier MKP	196
6. Comparaison des vitesses de corrosion.....	205
7. Bilan de l'étude	210
Chapitre V : Etude préliminaire de l'évolution d'une matrice phospho-magnésienne enrobant de l'aluminium métallique en conditions de stockage	211
1. Introduction	212
2. Matériels et méthodes.....	216
3. Evolution de l'interface entre les pâtes de ciment MKP et Portland	221
4. Resaturation en eau d'un mortier MKP conditionnant des métaux réactifs	228
5. Bilan de l'étude	231
Conclusions et perspectives	233
Liste des figures et tableaux	239
Annexes	247
Annexe 1 Analyse de la variance pour les modèles du pH et des concentrations de la solution interstitielle établis pour une pâte de ciment MKP de rapport e/c = 0,56 âgée de 28 j.....	247
Annexe 2 Influence de la gâchée sur le pH et les concentrations des différentes espèces de la solution interstitielle pour une pâte de ciment MKP de rapport e/c = 0,56 âgée de 28 j.....	250
Annexe 3 Influence de l'échéance d'hydratation sur l'assemblage minéralogique d'une pâte de ciment MKP à différents rapports e/c	251
Annexe 4 Calcul des incertitudes expérimentales pour les techniques de suivi de la corrosion en solution et en matrice cimentaire.....	253
Annexe 5 Paramètres de modélisation des spectres d'impédance mesurés en solution	255
Annexe 6 Influence de l'amplitude de la perturbation sinusoïdale sur les spectres SIE.....	261
Annexe 7 Calcul du circuit électrique équivalent à partir du mécanisme réactionnel de corrosion des alliages Al/Mg	262
Annexe 8 Coefficient de transfert de charge de réduction de l'eau.....	269
Annexe 9 Diagrammes de Nyquist et Bode des spectres d'impédance expérimentaux et modélisés en solution	270
Annexe 10 Spectres XPS haute résolution acquis sur les références et les échantillons d'aluminium corrodés en solution	275
Annexe 11 Diagrammes de Nyquist et Bode des spectres d'impédance expérimentaux et modélisés en mortier MKP.....	277
Annexe 12 Paramètres de modélisation des spectres d'impédance mesurés en mortier MKP	279
Références	287

Glossaire

- ABIE : expérience interface argile-béton
- AGX : alliage métallique d'aluminium (A) et magnésium (G) contenant X% massique de magnésium (selon l'ancienne notation française)
- Al/Mg : alliage métallique d'aluminium et magnésium
- ANDRA : agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs
- ATG : analyse thermo-gravimétrique
- BRGM : bureau de recherches géologiques et minières
- c : ciment, souvent utilisé pour représenter la quantité massique de ciment dans un mélange
- CBPC : *chemically bonded phosphate ceramics*, ou céramiques phosphatées chimiquement liées
- CEA : commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
- CI : chromatographie ionique
- CPE : *constant phase element*, ou élément à phase constante ; élément électrique dérivant d'une capacité idéale par l'utilisation d'un paramètre de déviation
- CPG : chromatographie en phase gazeuse
- CSA : ciment sulfo-alumineux
- CV : cendres volantes ; cendres produites par la combustion du charbon dans des centrales électriques et utilisées en tant qu'additions minérales dans certaines formulations de ciments et bétons
- DRX : diffraction des rayons X
- EDX : *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, ou spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
- E-pH : diagramme potentiel (E) – pH utilisé pour établir le domaine de stabilité/corrosion d'un métal en fonction des propriétés du milieu aqueux
- FA-VL : déchets radioactifs de faible activité à vie longue
- FMA-VC : déchets radioactifs de faible à moyenne activité à vie courte
- GEMS : *Gibbs Energy Minimization Software for geochemical modeling* – logiciel de minimisation de l'énergie libre de Gibbs utilisé pour des modélisations géochimiques
- HA : déchets radioactifs de haute activité
- ICP : *inductively coupled plasma*, ou spectrométrie à plasma à couplage inductif, utilisée pour doser des éléments en solution. ICP-AES : ICP par *atomic emission spectrometry*, ou spectrométrie d'émission atomique
- IMF : intermétalliques enrichis en fer
- LOI : *loss on ignition*, ou perte au feu
- MA-VL : déchets radioactifs de moyenne activité à vie longue
- MEB : microscopie électronique à balayage
- MET : microscopie électronique en transmission
- Mg/Zr : alliage métallique de magnésium et zirconium
- MKP : *Magnesium Potassium (K) Phosphate cement*, ou ciment à base de magnésie et de phosphate de potassium
- MPC : *Magnesium Phosphate cement*, ou ciment à base de magnésie et de phosphate, dont fait partie le ciment MKP
- OCP : *open circuit potential*, ou potentiel à circuit ouvert, aussi noté E_{OCP}
- PNGMDR : plan national de gestion des matières et déchets radioactifs
- Portland : ciment Portland ordinaire, de type CEM I composé de clinker
- RCG : réacteur nucléaire à caloporteur gaz
- SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique
- Solution porale/solution interstitielle : solution contenue dans la porosité d'une matrice cimentaire
- TFA : déchets radioactifs de très faible activité
- UNGG : réacteur nucléaire à l'uranium naturel – graphite – gaz, faisant partie de la famille des RCG
- VTC : déchets radioactifs à vie très courte
- XPS : *X-ray photoelectron spectroscopy*, ou spectrométrie photoélectronique X
- Z : impédance électrique (nombre complexe)
- %_{mas} : pourcentage massique

- Termes cimentaires dans le cas de la formulation d'un ciment MKP :

ciment = réactifs $MgO + KH_2PO_4$

pâte de ciment = ciment + cendres volantes + retardateur de prise (acide borique $B(OH)_3$) + eau

mortier = pâte de ciment + sable

Mg/P : rapport molaire MgO/KH_2PO_4

e/c : rapport massique eau sur ciment

$B(OH)_3/c$: rapport massique acide borique sur ciment

CV/c : rapport massique cendres volantes sur ciment

s/c : rapport massique sable sur ciment

- Hydrates cimentaires et phases minérales :

anhydrite : phase $CaSO_4$

aphthitalite/aphthalose : phase $(K, Na)_3Na(SO_4)_2$

arcanite : phase K_2SO_4

bassanite : phase $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$

bayerite : forme cristalline d' $Al(OH)_3$

bobierrite : phase $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$

borax : phase $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

brucite : phase $Mg(OH)_2$

calcite : phase $CaCO_3$

cattiite : phase $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$

colémanite : phase $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$

C-S-H : hydrosilicates de calcium hydratés $(CaO)_x(SiO_2) \cdot nH_2O$ (x proche de 1,7 dans une pâte de ciment Portland)

ettringite : phase $(CaO)_3Al_2O_3(CaSO_4)_3 \cdot 32H_2O$

farringtonite : phase $Mg_3(PO_4)_2$, ou diphosphate de trimagnésium

gibbsite : forme cristalline d' $Al(OH)_3$

gypse : phase $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

hexahydroborite : phase $Ca[B(OH)_4] \cdot 2H_2O$

hydroboracite : phase $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$

hydroxy(l)apatite : phase $Ca_5(PO_4)_3(OH)$

inoïte : phase $Ca[B_3O_3(OH)_5] \cdot 4H_2O$

$KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$: phase sans dénomination

kovdorskite : phase $Mg_2PO_4(OH) \cdot 3H_2O$

K-struvite : phase $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$

larnite : phase de silicate dicalcique $(CaO)_2SiO_2$

lünebergite : phase $Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$

$MgKPO_4 \cdot H_2O$: phase sans dénomination, correspondant à une forme déshydratée de la K-struvite

$Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$: phase sans dénomination, dite « phase 15 H_2O »

$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$: phase sans dénomination

minyulite : phase $KAl_2(PO_4)_2OH \cdot 2H_2O$

mullite : phase de stœchiométrie proche de $(Al_2O_3)_3(SiO_2)_2$

newberyite : phase $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$

nobléite : phase $CaB_6O_9(OH)_2 \cdot 3H_2O$

nordstrandite : forme cristalline d' $Al(OH)_3$

phosphorrösslerite : phase $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$

portlandite : phase $Ca(OH)_2$

sborgite : phase $Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$

syngénite : phase $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$

taranakite : phase $K_3Al_5(PO_4)_2(HPO_4)_6 \cdot 18H_2O$

ulexite : phase $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$

variscite : phase $AlPO_4 \cdot 2H_2O$

whitlockite : phase $Ca_9Mg(PO_4)_6PO_3OH$

Introduction générale

La première génération de réacteurs nucléaires français, de type uranium naturel – graphite – gaz (UNGG), a fonctionné des années 1960 à 1990. Le retraitement du combustible usé de ces réacteurs a produit des déchets radioactifs spécifiques contenant des alliages d'aluminium-magnésium (3 ou 5% massique de magnésium), tels que des étuis de transport des gaines de combustibles ou des plaques de rives. Ces déchets, de faible à moyenne activité, sont entreposés au CEA Marcoule depuis les années 1970 dans l'attente d'une solution de traitement-conditionnement ; ils doivent être stabilisés et solidifiés avant leur envoi dans un site de stockage.

Le ciment Portland est largement utilisé pour le conditionnement de déchets de faible ou moyenne activité [1]. Cependant, la forte alcalinité de sa solution porale constitue un obstacle majeur au conditionnement de l'aluminium, puisque celui-ci est oxydé dans ce milieu basique (pH ~ 13), le métal étant dissous progressivement sans formation de couche protectrice à sa surface. Dans le même temps, l'eau est réduite en dihydrogène, gaz inflammable et explosif dont la production dans les colis de déchets doit être limitée. Aussi, la quantité d'aluminium acceptable dans les déchets cimentés est-elle actuellement très faible. A titre d'exemple, la surface maximale incorporable dans des colis cimentés de 330 L stockés sur le centre de l'Aube est de $0,1 \text{ m}^2$ [2].

Il est donc nécessaire de développer une solution alternative de traitement-conditionnement pour ces déchets radioactifs. La passivation de l'aluminium par la formation d'une couche protectrice d'alumine sur sa surface n'a lieu que lorsque le pH est compris entre 3 et 9 (Figure 0-1) [3]. Des travaux antérieurs ont montré qu'un ciment alternatif, de type phospho-magnésien, pourrait être mieux adapté que le ciment Portland pour le conditionnement de l'aluminium métallique [4, 5]. En effet, le pH de sa solution interstitielle, compris entre 8 et 9 lorsque le rapport molaire Mg/P est proche de 1, se situe dans le domaine de passivation de l'aluminium. Cependant, cette diminution du pH de la solution interstitielle de la matrice cimentaire est néfaste pour la passivation du magnésium métallique, qui se déroule lorsque le pH est supérieur à 11 environ (Figure 0-2) [6] : celui-ci est donc susceptible d'être corrodé dans le ciment phospho-magnésien.

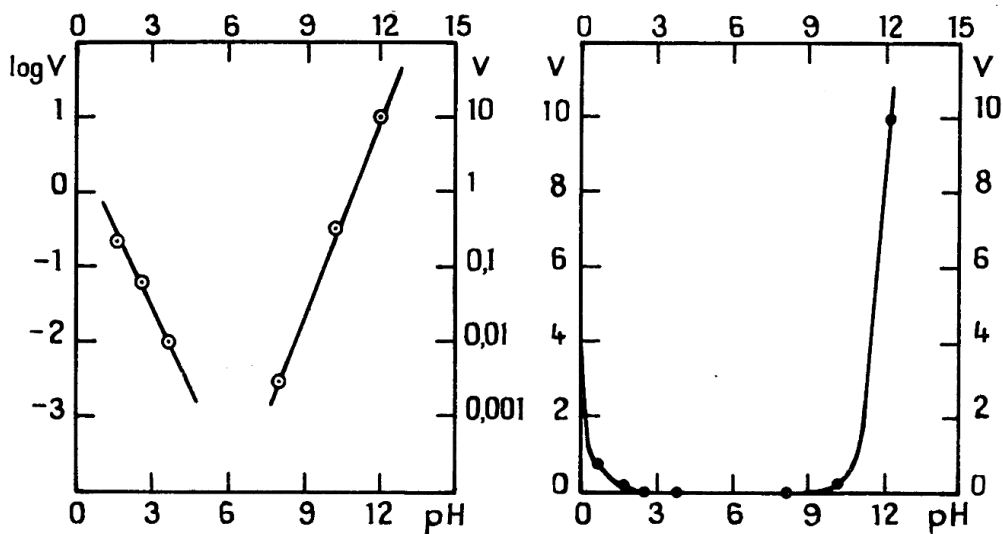


Figure 0-1 : influence du pH sur la vitesse de corrosion de l'aluminium (v , vitesse de corrosion en $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$) [3].

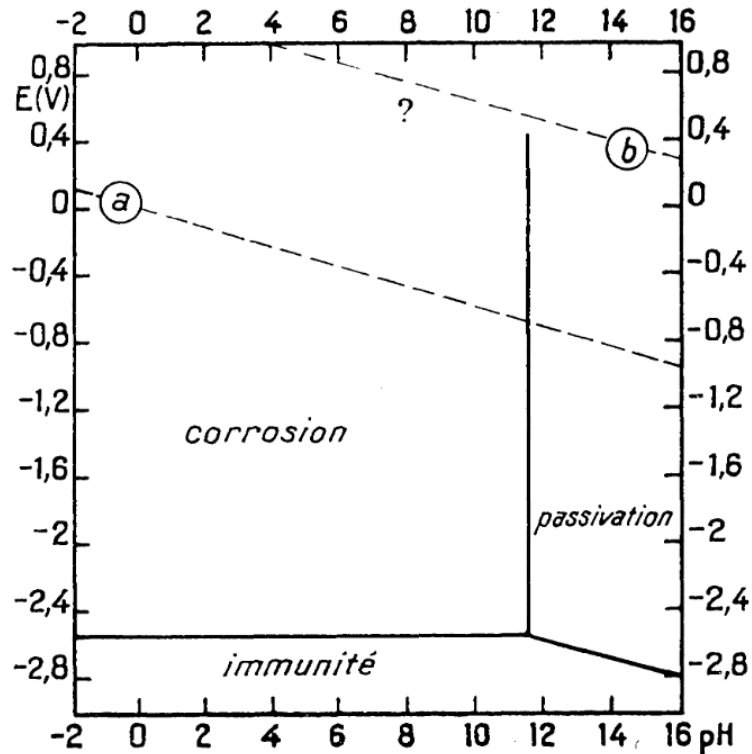


Figure 0-2 : diagramme potentiel-pH pour le magnésium (Pourbaix [3], $[Mg^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$).

Les domaines de passivation de l'aluminium et du magnésium en environnement aqueux sont donc distincts. Il n'est pas possible de sélectionner une matrice cimentaire dans laquelle le phénomène de corrosion est thermodynamiquement limité par la formation d'une couche de passivation pour les deux métaux simultanément. Néanmoins, la teneur en magnésium des alliages Al/Mg restant relativement faible ($\leq 5\%$ massique), la matrice phospho-magnésienne pourrait conserver un intérêt pour leur immobilisation. Ce travail de thèse a donc pour premier objectif d'étudier le comportement électrochimique des alliages Al/Mg en matrice phospho-magnésienne en fonction de leur teneur en magnésium. Il vise également à investiguer le comportement d'une matrice phospho-magnésienne immobilisant de l'aluminium allié dans l'environnement alcalin d'un stockage, en considérant plus particulièrement deux aspects :

- à long terme, comment la matrice phospho-magnésienne pourrait-elle interagir avec les matériaux du champ proche (conteneur, béton de structure) à base de ciment silico-calcique ?
- la resaturation de la porosité de la matrice phospho-magnésienne est-elle susceptible d'induire une reprise de la corrosion de l'aluminium allié ?

Afin de répondre à ces interrogations, l'approche adoptée dans ce travail se développe selon les cinq chapitres suivants.

Le Chapitre I présente de manière détaillée l'état de l'art sur le conditionnement des alliages aluminium-magnésium en matrice cimentaire. A l'issue de cette revue de la littérature, la problématique de ce travail de thèse est précisée.

Introduction générale

Le Chapitre II est consacré à la matrice phospho-magnésienne et vise plus particulièrement à déterminer la composition de sa solution porale en fonction des paramètres de formulation et de l'avancement de l'hydratation.

La corrosion des alliages Al/Mg est ensuite étudiée en solution porale synthétique (Chapitre III) et dans la matrice cimentaire elle-même (Chapitre IV) en mettant en œuvre un large éventail de techniques de caractérisation.

Enfin, le Chapitre V aborde la question de l'évolution d'une matrice phospho-magnésienne dans l'environnement d'un stockage.

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

Table des matières

1. Le conditionnement des déchets nucléaires : la stratégie française.....	16
1.1 Introduction à la gestion des déchets nucléaires	16
1.2 La provenance des déchets nucléaires	16
1.3 La classification des déchets et les filières de gestion.....	17
1.4 Les filières de traitement-conditionnement.....	18
2. Les déchets radioactifs d'alliages aluminium/magnésium	20
2.1 Les réacteurs UNGG	20
2.2 Le combustible nucléaire des réacteurs UNGG	21
2.3 Les déchets en alliages aluminium/magnésium	22
2.4 Désignation des alliages d'aluminium	24
3. Conditionnement des alliages aluminium/magnésium dans une matrice cimentaire.....	27
3.1 La corrosion de l'aluminium dans les ciments Portland et composés	27
3.2 Etude des ciments alternatifs pour le conditionnement de l'aluminium.....	29
3.3 Le conditionnement du magnésium dans une matrice cimentaire	30
4. Le ciment phospho-magnésien	32
4.1 Historique du développement des ciments phospho-magnésiens (MPC).....	32
4.2 Le ciment MKP à base de magnésie et de phosphate de potassium	32
4.3 Application du ciment MKP pour l'inertage de déchets	34
4.4 Formulation de mortier MKP appliqué à l'inertage de métaux réactifs	35
5. Techniques de suivi de la corrosion en solution et en matrice cimentaire	37
5.1 Techniques expérimentales cumulatives externes : perte de masse, analyses en solution et en phase gazeuse	37
5.2 Techniques expérimentales in-situ : potentiométrie et électrochimie	39
5.3 Bilan des techniques applicables au suivi de la corrosion en matrice cimentaire.....	43
6. Problématique de la thèse : les enjeux du conditionnement des alliages Al/Mg	45

1 Le conditionnement des déchets nucléaires : la stratégie française

1.1 Introduction à la gestion des déchets nucléaires

La stratégie française de gestion des déchets radioactifs est établie tous les cinq ans par le Plan national de gestion des matières et déchets radioactifs (PNGMDR) [7].

Il est important de rappeler quelques définitions de l'article L. 542-1-1 du code de l'environnement [8]. Il faut distinguer la matière radioactive, définie comme « une substance radioactive pour laquelle une utilisation ultérieure est prévue ou envisagée », et les déchets radioactifs, « substances radioactives pour lesquelles aucune utilisation n'est prévue ou envisagée ». Pour les déchets, il est donc nécessaire d'établir une solution de gestion de long terme, généralement le stockage. Une étape intermédiaire est souvent nécessaire, et consiste à traiter, conditionner et entreposer le déchet. Le stockage des déchets est donc défini comme une solution « potentiellement définitive [...], sans intention de les retirer ultérieurement », alors que l'entreposage est « l'opération consistant à placer ces substances à titre temporaire dans une installation [...], avec intention de les retirer ultérieurement ».

L'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA) a pour mission la gestion à long terme (stockage) des déchets radioactifs produits sur le territoire français [9]. Cela implique la gestion des centres de stockage et leur surveillance, le développement de solutions de gestion sûres ainsi que, pour certains déchets spécifiques, le conditionnement et l'entreposage. Pour la majorité des déchets, les étapes de traitement, conditionnement et entreposage doivent être réalisées par les producteurs des déchets.

1.2 La provenance des déchets nucléaires

Répartition par secteur économique du volume des déchets (en équivalent conditionné) déjà stockés ou destinés à être pris en charge par l'Andra* à fin 2019

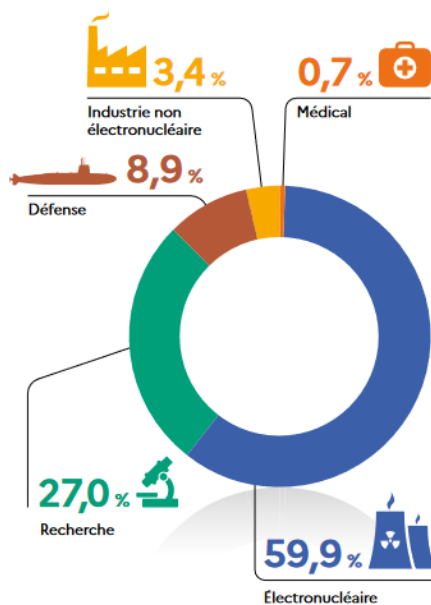


Figure I-1 : origine des déchets radioactifs selon le secteur les ayant produits, issu du PNGMDR 2022-2026 [7].

Les déchets nucléaires sont inventoriés annuellement par l'ANDRA, à la fois ceux déjà produits et ceux attendus [9] ; ils ne sont pas seulement produits par les centrales nucléaires. Le domaine de l'électronucléaire ne représente en effet qu'environ 60% du volume des déchets radioactifs français, qu'ils soient déjà stockés ou destinés à l'être dans le futur (Figure I-1). La recherche dans le domaine nucléaire civil et la défense nationale (propulsion de navires, dissuasion nucléaire) génèrent respectivement 27% et 9% des déchets. Enfin, deux secteurs économiques additionnels produisent des déchets radioactifs : celui de l'industrie non électronucléaire, par exemple l'extraction de terres rares, les contrôles non destructifs à l'aide de sources radioactives ou encore la stérilisation de matériels ou aliments, ainsi que le domaine du médical pour des diagnostics et traitements.

Ces deux derniers secteurs représentent un faible volume de déchets mais un grand nombre de petits producteurs ; à l'inverse, les déchets de l'électronucléaire, de la défense et de la recherche sont produits presque exclusivement par trois grands producteurs : le CEA, EDF et Orano.

1.3 La classification des déchets et les filières de gestion







Les déchets radioactifs sont classés selon deux critères : la période radioactive des radionucléides qu'ils contiennent, et leur activité [9].

La période radioactive d'un élément radioactif, ou temps de demi-vie, représente la durée nécessaire pour diviser par deux l'activité. Dix périodes sont nécessaires pour atteindre une activité comparable à la radioactivité naturelle. La période radioactive renseigne donc sur la durée pendant laquelle un déchet radioactif conservera sa dangerosité. Les déchets sont divisés en trois catégories :

- Ceux à vie très courte (VTC) ont une période inférieure à 100 jours ; ils sont gérés par décroissance radioactive, c'est-à-dire entreposés pendant environ 3 ans (10 périodes) jusqu'à pouvoir être considérés comme des déchets conventionnels.
- Les déchets à vie courte (VC) ont une période radioactive inférieure à 31 ans, et sont en général stockés dans des centres de surface qui seront ensuite surveillés pendant 300 ans, période à l'issue de laquelle les déchets ne seront plus dangereux de par leur radioactivité.
- La période radioactive des déchets à vie longue (VL) dépasse 31 ans, et ces déchets sont dangereux sur des échelles de temps pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années.

L'activité du déchet quantifie sa radioactivité, en becquerels par gramme. Elle dépend de la nature des radionucléides qu'il contient, ainsi que de leur quantité. Les déchets sont catégorisés de la très faible activité (TFA) à la haute activité (HA), en passant par la faible activité (FA) et la moyenne activité (MA).

Catégories de déchets radioactifs et filières de gestion associés

Période radioactive* Activité**	Vie très courte (VTC) (période < 100 jours)	Principalement vie courte (VC) (période ≤ 31 ans)		Principalement vie longue (VL) (période > 31 ans)
	Très faible activité (TFA) < 100 Bq/g	 Gestion par décroissance radioactive		Stockage de surface (Centre Industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)
Faible activité (FA) entre quelques centaines de Bq/g et un million de Bq/g				Stockage à faible profondeur à l'étude
Moyenne activité (MA) de l'ordre d'un million à un milliard de Bq/g	Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)			Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)
Haute activité (HA) de l'ordre de plusieurs milliards de Bq/g	Non applicable		Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)	

* Période radioactive des éléments radioactifs (radionucléides) contenus dans les déchets.

** Niveau d'activité des déchets radioactifs.

Un déchet peut parfois être classé dans une catégorie définie mais être géré dans une autre filière de gestion du fait d'autres caractéristiques (par exemple sa composition chimique ou ses propriétés physiques).

Figure I-2 : catégorisation française des déchets nucléaires et modes de gestion affiliés [9].

Les déchets sont regroupés en catégories croisant ces deux paramètres d'activité et de période radioactive, et chaque catégorie a une filière de gestion dédiée, comme résumé par le tableau ci-dessus (Figure I-2) [9].

1.4 Les filières de traitement-conditionnement

Certains types de déchets radioactifs bruts peuvent être traités préalablement en vue de leur entreposage ou stockage, dans l'objectif de réduire leur contamination, et ainsi modifier leur classification, ou leur volume. Des procédés tels que l'incinération, le compactage, l'évaporation, la coprécipitation, l'adsorption ou la fusion des métaux peuvent être mis en œuvre selon la nature du déchet considéré [10].

Avant d'être entreposés puis stockés, la plupart des déchets bruts doivent être conditionnés. Le conditionnement est défini comme « l'opération qui consiste à placer des déchets dans un contenant adapté [...], et à les immobiliser le cas échéant grâce à un matériau de blocage ou d'enrobage » [9]. Certains déchets TFA sont parfois non conditionnés et stockés tels quels dans le centre de stockage du Cires. Le principe du conditionnement est d'établir des barrières de protection afin d'isoler les déchets radioactifs. La matrice de conditionnement et le conteneur constituent ainsi la première et la seconde barrière [10] ; dans certains cas cependant, la matrice n'apporte pas de confinement. Le colis de déchets composé de l'ensemble {matrice + conteneur} a pour fonction d'assurer le confinement des radionucléides, mais aussi de permettre les opérations de transport, d'entreposage et de stockage.



Figure I-3 : colis de déchets vitrifié (à gauche, [9]) – coupe longitudinale d'un colis cimenté (au centre, [11]) – fût de colis bitumé (à droite, [10]).

Trois procédés de conditionnement sont principalement utilisés en France à l'heure actuelle [10].

- La vitrification : le déchet préalablement calciné est incorporé à du verre en fusion, l'ensemble est coulé dans un conteneur en acier (Figure I-3 gauche). Le colis est un bloc homogène de verre, ou dans certains cas un matériau vitrocristallin, les éléments radioactifs étant intégrés dans la structure même du matériau. Ce procédé est le plus confinant, mais le plus cher, et est utilisé pour les déchets HA.
- La cimentation : le déchet est conditionné dans une matrice cimentaire dans un conteneur métallique ou en béton fibré (Figure I-3 centre). Les déchets aqueux ou pulvérulents sont introduits lors de l'étape de mélange de la matrice cimentaire, qui a lieu dans un malaxeur, ou directement dans le conteneur. Un bloc dit « homogène » est obtenu. Les déchets solides massifs

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

sont quant à eux placés dans le conteneur, et la matrice cimentaire, de type mortier fluide, est ensuite injectée. Le colis de déchets obtenu est qualifié d'« hétérogène » et le déchet fait l'objet d'un blocage mécanique. Le procédé de cimentation, peu coûteux, est utilisé principalement pour le conditionnement des déchets TFA, FMA-VC, FA-VL et MA-VL.

- Le bitumage : le déchet liquide est évaporé et les sels qu'il contient sont mélangés à du bitume par extrusion, puis coulés dans un conteneur en acier (Figure I-3 droite). Les déchets traités par ce procédé sont des boues issues du traitement des effluents liquides, du type FA-VL et MA-VL. Ce mode de conditionnement est de moins en moins mis en œuvre en France.

Les résines échangeuses d'ions utilisées pour le traitement des effluents aqueux des centrales nucléaires sont, elles, conditionnées dans une matrice à base de résine époxyde. Enfin, les déchets métalliques issus du recyclage du combustible (crayons en zircaloy), de type MA-VL, sont actuellement simplement compactés et placés dans un conteneur, sans matrice de blocage.

Les déchets nucléaires sont des substances radioactives pour lesquelles aucune utilisation ultérieure n'est prévue. Ils proviennent en majorité de la filière électronucléaire civile, mais aussi de la recherche, de la défense nationale et d'industries non électronucléaires et du secteur médical. Les déchets sont catégorisés selon le temps de demi-vie des radionucléides présents et leur activité radioactive ; pour chaque catégorie, une filière de gestion est définie ou en projet, que ce soit pour le traitement-conditionnement du déchet autant que pour son stockage, dans un centre en surface, en sub-surface ou en milieu géologique profond.

L'étape de conditionnement préalable à l'entreposage et au stockage du colis de déchet consiste à isoler le déchet de l'environnement à l'aide de barrières, d'une part un conteneur et d'autre part une matrice de blocage ou d'enrobage. En France, les deux principaux procédés utilisés industriellement sont la vitrification pour les déchets HA, et la cimentation pour les déchets TFA, FA et MA. Le bitumage reste encore utilisé pour le conditionnement de certaines boues de type FA-VL et MA-VL.

2 Les déchets radioactifs d'alliages aluminium/magnésium

2.1 Les réacteurs UNGG

Au sortir de la seconde guerre mondiale, la France a lancé un programme de développement de sa filière nucléaire, dans un double objectif militaire et civil. La première filière de réacteurs développée en série en France est celle des réacteurs Uranium Naturel – Graphite – Gaz (UNGG), qui font partie des réacteurs à caloporteur gaz (RCG) [12].

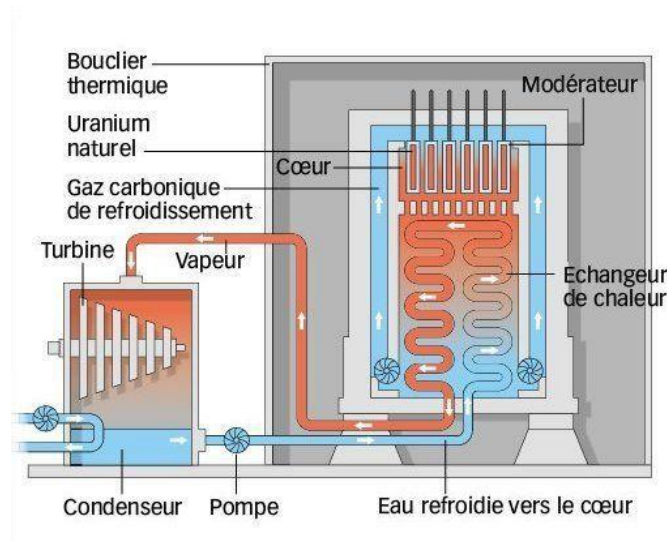


Figure I-4 : schéma de fonctionnement d'un réacteur UNGG [13].

La Figure I-4 présente le principe de fonctionnement d'un réacteur UNGG. Le combustible est en uranium naturel ; la modulation neutronique est assurée par du graphite, et le fluide caloporteur est du dioxyde de carbone (aussi appelé gaz carbonique). Dans ces réacteurs, le combustible est introduit au sein de canaux présents dans le cœur du réacteur, construit avec des briques de graphite. Le combustible peut être renouvelé en permanence sans arrêt du réacteur, ce qui permet entre autres de produire du plutonium de bonne qualité en contrôlant finement l'irradiation du combustible. Le dioxyde de carbone est chauffé au niveau du cœur, puis circule jusqu'à des générateurs de vapeur où l'eau du circuit secondaire est vaporisée. Cette vapeur entraîne des turbines, générant de l'électricité, avant d'être refroidie puis renvoyée dans les générateurs de vapeur [14].

Le choix de la France des années 1950 s'est porté sur la filière UNGG pour plusieurs raisons. D'une part, la France ne disposait pas de filière d'enrichissement de l'uranium, ni de production suffisante d'eau lourde, restreignant les possibilités. A l'inverse, une filière graphite préexistait pour des usages industriels. Enfin, ce type de réacteur a l'avantage d'être à la fois plutonigène et électrogène, c'est-à-dire capable de produire du plutonium pour des utilisations militaires (mise au point de la bombe nucléaire) et de l'électricité pour les applications civiles [12].

Trois premiers réacteurs ont été initialement construits par le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) sur le site de Marcoule : G1 en 1956, G2 et G3 en 1958 et 1959. Ce programme initial avec des réacteurs de puissance assez limitée avait un objectif plutonigène. EDF a ensuite lancé un programme électrogène avec six réacteurs de puissance de plus en plus importante, construits dans les années 60-70 sur les sites de Chinon, Saint-Laurent et du Bugey. La construction de réacteurs UNGG a pris fin avec le

développement de la filière des réacteurs à eau pressurisée, aux nombreux avantages, et le dernier réacteur UNGG français a été arrêté en 1994 [14].

2.2 Le combustible nucléaire des réacteurs UNGG

Le combustible utilisé dans les réacteurs de type UNGG était, comme indiqué précédemment, constitué d'uranium naturel sous forme de pastilles métalliques. Une gaine en alliage métallique à base de magnésium constituait la première barrière de confinement des éléments radioactifs. Les barreaux de combustible ont évolué au fur et à mesure du développement de la filière, tant du point de vue du design que de l'ajout d'une chemise ou d'une âme en graphite [15].

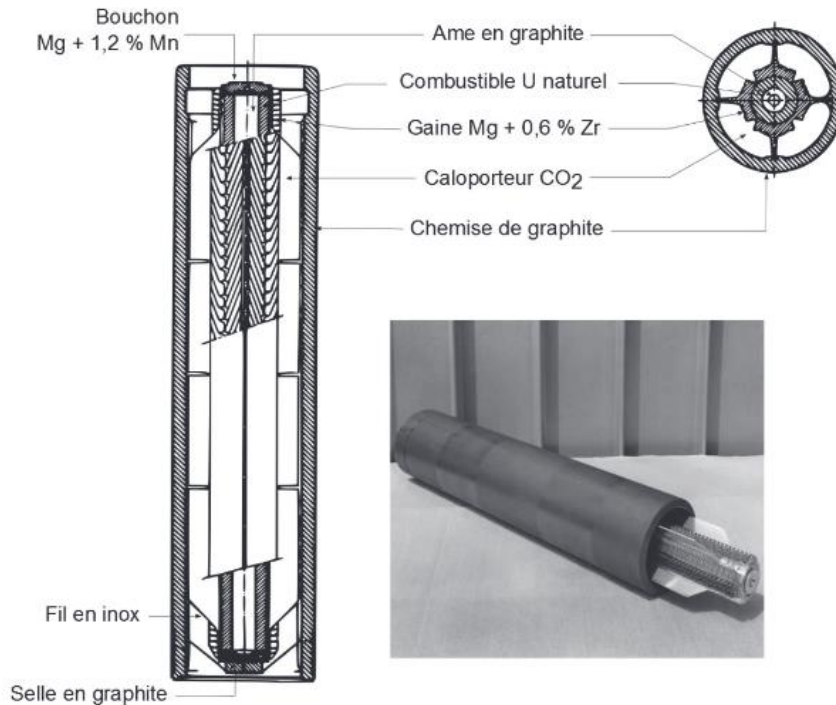


Figure I-5 : cartouche de combustible du réacteur UNGG de Saint-Laurent 2 [15][16][17].

La Figure I-5 présente la structure schématique du combustible du réacteur UNGG de Saint-Laurent 2. Le barreau de combustible disposait alors d'une âme en graphite améliorant sa résistance mécanique. La gaine autour de l'uranium naturel était en alliage Mg/Zr 0,6% avec un design en ailettes permettant de bons échanges thermiques avec le gaz caloporteur. La chemise en graphite permettait également l'amélioration des échanges thermiques et une bonne résistance mécanique aux opérations de manutention [14].

Les combustibles usés des réacteurs UNGG, après irradiation dans les réacteurs, étaient transportés dans des containers en aluminium jusqu'à l'installation de dégainage (Figure I-6). Les couvercles et containers en aluminium étaient retirés, puis la chemise en graphite, ainsi que les queusots (bouchons) en alliage Mg/Zr. La gaine en alliage Mg/Zr était alors séparée du combustible, soit mécaniquement par cisailage (avant 1969), soit par dissolution chimique simultanée avec le combustible (après 1969).

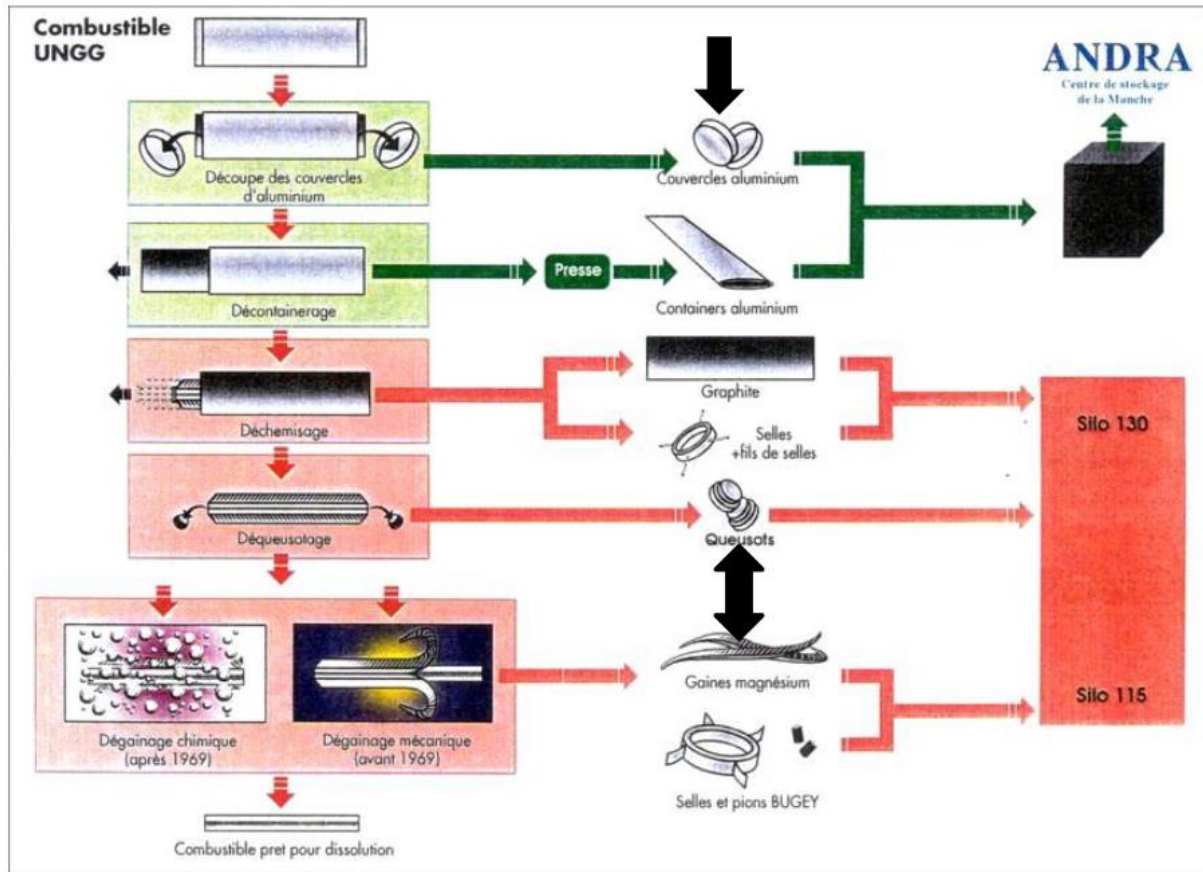


Figure I-6 : description des opérations de dégainage des combustibles utilisés des réacteurs UNGG [18].

2.3 Les déchets en alliages aluminium/magnésium

L'exploitation des réacteurs UNGG français a donc généré des déchets en aluminium, plus précisément en alliages aluminium/magnésium, qui sont aujourd'hui entreposés au CEA Marcoule. Les étuis de transport en aluminium, une fois utilisés et contaminés radioactivement, ont été déversés en vrac dans des silos en béton présents sur les installations MAR400 et Dégainage G2/G3 de Marcoule. La Figure I-7 présente des images prises dans deux fosses de ces installations, où sont entreposés ces déchets depuis plusieurs décennies [19].

Deux typologies de déchets sont distinguables selon leur forme et provenance (Figure I-8). D'une part, des couvercles et fonds, de forme ronde, provenant des étuis de transport des combustibles des réacteurs UNGG de Chinon II et III ; d'autre part, des plaques de rives en aluminium, percées de trous de préhension à une extrémité, et utilisées dans les assemblages de combustibles des réacteurs G2 et G3 du CEA Marcoule. Ces déchets se présentent sous forme de pièces métalliques massives, mais aussi de copeaux et poussières métalliques.

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien



Figure I-7 : déchets en aluminium et alliages Al/Mg entreposés au CEA Marcoule [19].



Figure I-8 : fonds et couvercles en alliages d'aluminium utilisés pour les combustibles de Chinon II et III (gauche) ; plaques de rives des combustibles de Marcoule G2 et G3 (milieu et droite) [19].

Le poids total représenté par ces déchets est d'une cinquantaine de tonnes environ, avec des classifications radiologiques diverses (Figure I-9) [20]. Les fonds et couvercles en aluminium représentent environ 10 tonnes et sont classés comme déchets FMA-VC et TFA. Les plaques de rives et d'autres objets suspectés de contenir de l'aluminium métallique, représenteraient une quarantaine de tonnes une fois séparés des autres déchets avec lesquels ils sont mélangés. Leur classification radiologique est incertaine, mais certains pourraient avoir été contaminés par le contact avec d'autres déchets et être classés MA-VL [19].

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

Nature des déchets	Volume déclaré (en m ³ équivalent conditionné)	Activité déclarée (en MBq)	Radionucléides	Catégorie	Famille
9. DÉCHETS DE STRUCTURE DU COMBUSTIBLE					
a. Atelier 5-Production					
Déchets magnésiens (Marcoule) - Fosses 5, 6, 8, 9 et 10	398	-	⁶⁰ Co, ⁶³ Ni, ⁹⁰ Sr, ⁹⁹ Tc, ¹³⁷ Cs, ¹⁵¹ Sm	MA-VL	F2-4-09
Déchets magnésiens (Marcoule) - Fosses 5, 6, 8, 9 et 10	2324	-	⁶⁰ Co, ⁶³ Ni	FMA-VC	F3-4-04
Déchets de structure métalliques - Fosse 11	241	-	⁵⁵ Fe, ⁶⁰ Co, ⁶³ Ni, ¹³⁷ Cs, ²³⁹ Pu	MA-VL	F2-4-07
c. Atelier 6-Production					
Déchets aluminium - Fosse FC	53,795	-	⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs	FMA-VC	F3-4-02
Déchets aluminium - Fosse FC	111	-	⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs	TFA	TFA

Figure I-9 : déchets radioactifs en aluminium présents au CEA Marcoule et listés dans l'inventaire national de l'ANDRA [20].

Enfin, des informations concernant la nature chimique de ces déchets en alliages aluminium/magnésium sont disponibles. D'une part, les sources documentaires concernant ces pièces métalliques indiquent que la plupart sont faites dans deux alliages aluminium/magnésium du type AG3 et AG5, c'est-à-dire contenant respectivement 3 %_{mas} et 5 %_{mas} (pourcentage massique) de magnésium. Certains déchets sont rapportés en alliage léger d'Al/Mg sans précision supplémentaire. D'autre part, des échantillons ont été prélevés et analysés dans la fosse contenant les fonds et couvercles [21]. Un échantillon moyen a été constitué à partir de 4 prélèvements, dissout et analysé par ICP-AES ; le résultat indique que l'échantillon est composé d'aluminium avec 2,8 %_{mas} de magnésium, et des impuretés principalement de fer (0,33 %_{mas}) et manganèse (0,21 %_{mas}). La teneur en magnésium et en impuretés est établie avec 10 % d'incertitude.

2.4 Désignation des alliages d'aluminium

L'aluminium est le deuxième métal le plus utilisé dans le monde [22] ; son principal avantage réside dans sa légèreté, mais aussi dans ses conductivités thermiques et électriques [23]. Sa résistance mécanique n'est cependant pas très bonne. C'est la raison pour laquelle l'aluminium a été allié avec d'autres éléments.

Un alliage est une matière métallique incorporant volontairement un ou plusieurs éléments d'alliage à un métal de base, souvent dans une teneur de l'ordre de 1 à 20%_{mas}. Dans un alliage, peuvent également être présents des additifs ajoutés en plus faible teneur (inférieure à 1%_{mas}) et des impuretés, qui sont des éléments introduits involontairement [23]. La composition exacte d'un alliage définit sa nuance. L'aluminium peut être allié principalement à 5 éléments : le cuivre, le magnésium, le manganèse, le silicium et le zinc [24]. Le premier alliage à avoir été développé, dans les années 1930, est celui avec le magnésium pour une application à la construction navale [22]. En effet, l'alliage Al/Mg a comme avantages principaux une très bonne soudabilité et une résistance à la corrosion améliorée, particulièrement dans les environnements salins tels que le milieu maritime [22, 25, 26].

Le magnésium a une solubilité plutôt élevée dans l'aluminium à l'état solide (14,9 %_{mas} à 451°C, 1,7 %_{mas} à température ambiante [22]). Sa présence en solution solide améliore de manière importante la résistance à la corrosion de l'aluminium [27]. Cependant, la phase β -Mg₂Al₃ peut précipiter pour des

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

alliages ayant une teneur en magnésium supérieure à 3 %_{mas} environ, ce qui fragilise l'alliage en diminuant la fraction de Mg contenue dans la solution solide.

Les alliages d'aluminium sont également divisés en deux grandes catégories, selon le mode de mise en forme de la pièce métallique à partir de l'alliage. Les alliages de fonderie ("casting alloys") sont destinés à être mis en forme à l'état liquide dans une fonderie, alors que les alliages de corroyage ("wrought alloys") sont mis en forme à l'état solide par des procédés tels que le laminage, le filage ou la forge [23].

Ces deux grandes catégories d'alliages d'aluminium n'ont pas le même système d'identification. La désignation des alliages d'aluminium corroyés a fortement évolué d'un système initialement national au système international actuel.

L'ancien standard français, défini par la norme NF A 02-004 publiée en 1900 [28], consistait à désigner le métal, les éléments d'alliages et additifs chacun par une lettre, par concentration décroissante. Par exemple, la nuance AG4M est un alliage d'aluminium ("A") avec 4%_{mas} de magnésium ("G4") et du manganèse en additif ("M »). A partir des années 1970, la désignation américaine définie par l'Aluminum Association [29, 30] s'est peu à peu imposée et a été reprise officiellement par le standard européen EN 573 [31] en 1994. Cette désignation est composée de quatre chiffres ; le premier représente le groupe de l'alliage, par exemple "1" pour ceux composés d'au moins 99,00%_{mas} d'aluminium et "5" pour ceux dont le principal élément d'alliage est le magnésium. Pour la série des 5000, les 3^{èmes} et 4^{èmes} chiffres permettent d'identifier l'alliage, et le 2^{ème} identifie la "version" de l'alliage, suite aux modifications successives au cours du temps de la composition exacte de la nuance.

Le Tableau I-1 présente l'équivalence des désignations de ces normes pour les alliages d'intérêt considérés dans cette étude, c'est-à-dire les alliages de corroyage aluminium/magnésium. Les alliages AG3 et AG5, identifiés comme constituants des déchets radioactifs à conditionner par le CEA (voir § 2.3), correspondent donc aux alliages 5754 et 5056 dans la désignation internationale actuellement en vigueur.

Tableau I-1 : équivalence des désignations des alliages d'aluminium/magnésium corroyés selon la norme utilisée [28, 29, 31].

Ancienne désignation française [14]	Composition (% _{mas})	Désignation américaine (Aluminum Association) [15]	Désignation européenne [16]
AG2	Al/Mg 2 % _{mas}	5251	EN AW-5251
AG3	Al/Mg 3 % _{mas}	5754	EN AW-5754
AG4	Al/Mg 4 % _{mas}	5086	EN AW-5086
AG4,5	Al/Mg 4,5 % _{mas}	5083	EN AW-5083
AG5	Al/Mg 5 % _{mas}	5056	EN AW-5056

Par souci de simplicité, ce travail utilisera principalement l'ancienne désignation française lorsqu'il s'agira de se référer aux nuances des alliages étudiés, c'est-à-dire à une notation AGX pour désigner un alliage d'aluminium avec X %_{mas} de magnésium. Plus rarement, une notation indiquant la composition de manière explicite sera utilisée (Al/Mg X %_{mas}), ou une référence directe à la nuance de l'alliage dans la désignation internationale en vigueur (5XXX). Les métaux purs seront, eux, référencés avec leur degré de pureté (Al 99,9% par exemple).

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

En résumé, l'exploitation de la filière des réacteurs UNGG, premiers réacteurs nucléaires français, dans les années 1960 à 1980 a généré des déchets radioactifs qui sont toujours en attente de conditionnement. Certains de ces déchets (fonds et couvercles des étuis de transports, plaques de rives) sont principalement constitués d'alliages aluminium/magnésium comportant entre 3 et 5%_{mas} de magnésium. Du point de vue radiologique, ils sont catégorisés TFA, FMA-VC, voire MA-VL pour certains. Les normes de désignation des alliages d'aluminium corroyé ayant évolué au cours du temps, ces alliages, référencés AG3 et AG5, correspondent aujourd'hui aux alliages 5754 et 5056 de la norme internationale en vigueur.

3 Conditionnement des alliages aluminium/magnésium dans une matrice cimentaire

3.1 La corrosion de l'aluminium dans les ciments Portland et composés

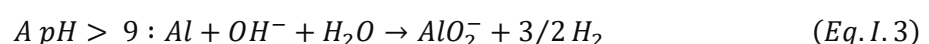
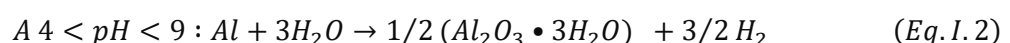
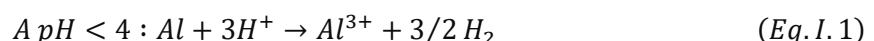
Comme mentionné dans le § 1.4, la cimentation est le procédé de conditionnement majoritairement utilisé pour les déchets radioactifs de faible ou moyenne activité [10, 11]. Il présente plusieurs avantages. Les ciments et granulats sont facilement disponibles et de faible coût. L'élaboration des matériaux cimentaires est réalisée à température ambiante et ne nécessite pas de traitement de gaz. Bien formulés, ces matériaux développent des résistances mécaniques élevées et sont stables sous irradiation. Ils contiennent par ailleurs dans leur porosité une solution interstitielle fortement basique ($\text{pH} > 13$), ce qui permet d'insolubiliser un grand nombre de radionucléides [10]. Cependant, des interactions physico-chimiques peuvent se développer entre les phases cimentaires et certains constituants du déchet et affecter la qualité du produit obtenu. Il est alors nécessaire de prétraiter le déchet pour améliorer sa compatibilité avec la matrice cimentaire, ou d'adapter la chimie du liant à celle du déchet conditionné.

Les matrices cimentaires les plus utilisées pour le conditionnement des déchets radioactifs contiennent des ciments Portland [1, 32] (CEM I) ou composés (ciment Portland additionné de laitier de haut fourneau et/ou cendres volantes). Ces ciments silico-calciques sont couramment employés dans l'industrie du bâtiment et leurs propriétés physico-chimiques sont relativement bien connues. Ils sont divisés en cinq types selon la composition exacte du clinker et des additions, définis par la norme EN 197-1 [33]. La pâte de ciment Portland constitue un milieu fortement alcalin et basique [34, 35, 36, 37], dont la composition de la solution interstitielle contenue dans la porosité est donnée Tableau I-2. Le milieu cimentaire est également légèrement oxydant, le potentiel rédox d'un CEM I étant de 323 mV vs ENH [38]. Cependant, ce potentiel est facilement modifié par l'introduction d'espèces électroactives et peut devenir légèrement négatif en présence de sulfures apportés par le laitier.

Tableau I-2 : composition-type de solutions porales de pâtes de ciment Portland de classe I et V.

Ciment Portland	pH	[K] (mmol/L)	[Na] (mmol/L)	[Ca] (mmol/L)
CEM I [36]	13,3	130	160	3,0
CEM V [37]	13,3	150	50,2	1,0

L'aluminium est un métal dit « réactif ». En effet, le diagramme potentiel-pH de l'aluminium, établi par Pourbaix [3] et présenté en Figure I-10, indique que l'aluminium métallique n'est pas stable en présence d'eau. Ce type de diagramme, dit potentiel-pH, E-pH ou de Pourbaix, décrit les domaines d'existence ou de prédominance des différentes formes d'un élément chimique, en fonction des propriétés acido-basiques (pH) et électrochimiques (potentiel) du milieu. Concernant l'aluminium, le domaine de prédominance de sa forme métallique Al et le domaine de stabilité de l'eau ne présentent aucune zone commune, quel que soit le pH et le potentiel du milieu ; l'aluminium au degré d'oxydation 0 est donc réactif dans tous les milieux aqueux. En fonction du pH, différentes espèces de degré d'oxydation 3 prédominent : les espèces ioniques Al^{3+} , AlO_2^- , ou l'alumine hydratée $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Elles sont formées par réaction avec le milieu selon les réactions suivantes :



Aussi, des spécifications d'acceptation préliminaires des colis de déchets cimentés destinés à un stockage en profondeur dans CIGEO limitent-elles le relâchement de dihydrogène à $40 L_{H_2}/colis/an$ [41, 42]. En conséquence, la quantité surfacique d'aluminium métallique qui peut être conditionnée dans une matrice de ciment Portland est très limitée. Dans le cas des colis FMA-VC stockés au Centre de Stockage de l'Aube (CSA), la surface maximale d'aluminium incorporable dans un colis cimenté de 330 L est de $0,1 m^2$ [2].

3.2 Etude des ciments alternatifs pour le conditionnement de l'aluminium

Dans l'objectif de conditionner les déchets radioactifs contenant de l'aluminium métallique, il est nécessaire de trouver une matrice de conditionnement alternative permettant d'augmenter les taux d'incorporation par colis.

D'après le diagramme de Pourbaix de l'aluminium (Figure I-10), il y a passivation de l'aluminium en milieu aqueux pour une valeur de pH entre 4 et 9 [22, 3]. Cela signifie que l'aluminium métallique est corrodé, mais que les ions aluminium produits forment alors une couche d'alumine Al_2O_3 plus ou moins hydratée (Eq. I.2) qui peut protéger la surface métallique. Selon l'épaisseur, la porosité et la continuité de la couche d'oxyde formée sur la surface métallique, cela empêche le contact entre le métal et la solution aqueuse, et ralentit fortement la corrosion, voire l'arrête.

Des recherches ont donc été menées afin d'identifier une matrice cimentaire alternative au ciment Portland, ayant une meilleure compatibilité chimique avec l'aluminium [4, 5, 43, 44]. La Figure I-12 présente le pH des solutions porales de différents types de pâtes de ciment. La pâte de ciment sulfo-alumineux (CSA), avec un pH interstitiel plus bas que celui de la pâte de ciment Portland (autour de 11-12), permet une réduction significative de la corrosion de l'aluminium. Cette réduction de la corrosion est encore plus importante lors de l'utilisation de ciment phospho-magnésien (MKP) de rapport molaire Mg/P égal à 1, dont le pH de la solution interstitielle est entre 4 (au tout début de l'hydratation) et 9. Ainsi, lors d'une étude menée par Cau Dit Coumes *et al* en 2014 [4], le dégagement de dihydrogène lié à la corrosion de l'aluminium dans une pâte de ciment Portland était de $40 L/m^2$ après seulement 4 heures, et respectivement de $15 L/m^2$ et $0,5 L/m^2$ dans des pâtes de ciment sulfo-alumineux et phospho-magnésien après 100 jours (Figure I-13).

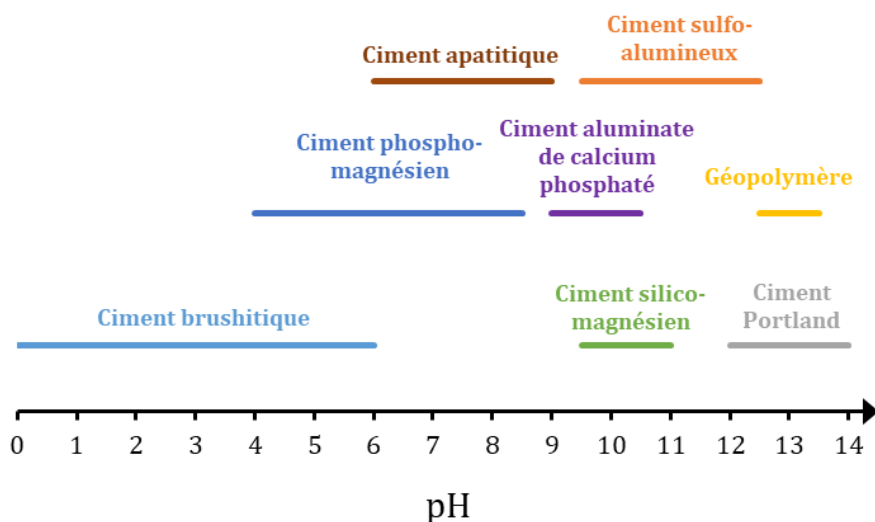


Figure I-12 : gamme de pH des solutions interstitielles de différents types de matrices cimentaires [4].

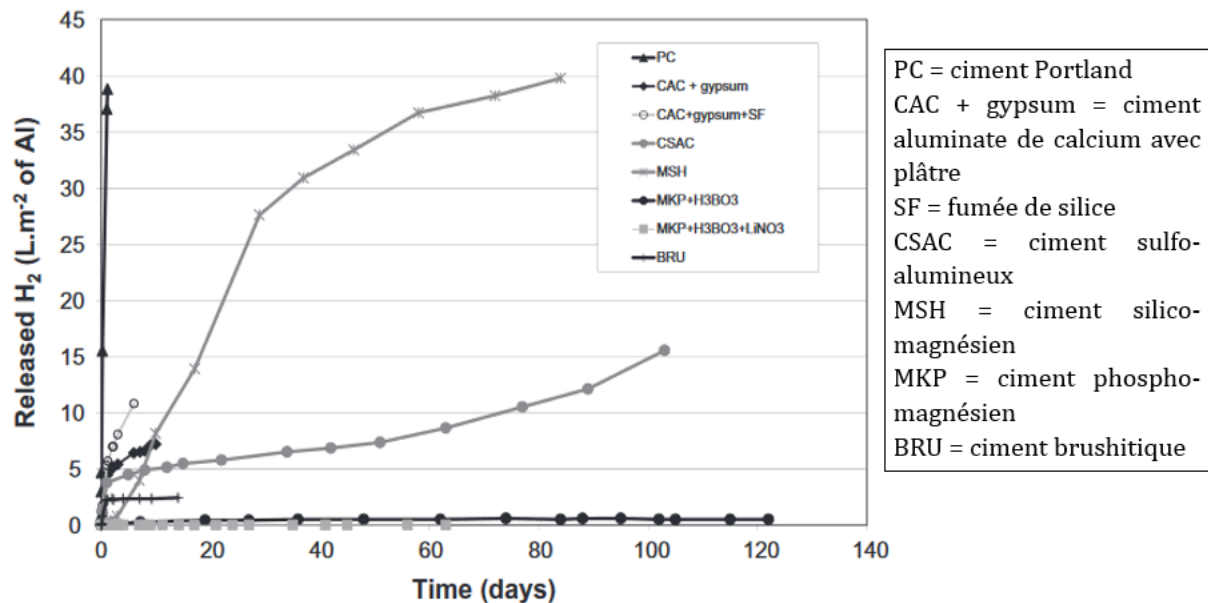


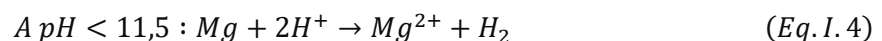
Figure I-13 : dégagement de dihydrogène (en volume par unité de surface de métal encapsulé) produit par corrosion de l'aluminium dans différentes pâtes cimentaires [4].

Le ciment phospho-magnésien, à base de phosphate de potassium et de magnésie, est donc le liant cimentaire ayant permis la plus forte réduction de la corrosion de l'aluminium. Cela est lié à deux caractéristiques principales de ce ciment : le pH de sa solution interstitielle, proche de 8 à la fin de l'hydratation et dans certaines conditions de formulation ($Mg/P = 1$ et $e/c = 0,51$), qui est situé dans le domaine de passivation de l'aluminium, et sa forte demande chimique en eau qui permet de limiter le volume d'eau libre résiduelle dans la porosité [4, 45].

3.3 Le conditionnement du magnésium dans une matrice cimentaire

Le conditionnement de déchets radioactifs contenant du magnésium métallique est également une problématique, et fait l'objet de recherches [46, 47, 48]. En effet, les gaines du combustible des réacteurs nucléaires UNGG étaient en alliage Mg/Zr 0,6 %_{mas} et doivent être conditionnées pour pouvoir être envoyées en stockage.

Le diagramme potentiel-pH du magnésium, établi par Pourbaix [3, 49] et présenté Figure I-14, indique que le magnésium métallique n'est pas stable en présence d'eau. Pour des solutions aqueuses acides ou neutres, à $pH < 11,5$, le magnésium est corrodé en ions Mg^{2+} (Eq.I.4). Pour des solutions fortement alcalines à $pH > 11,5$, il y a passivation du magnésium par la formation d'une couche d'hydroxyde $Mg(OH)_2$ sur la surface métallique (Eq.I.5).



Conformément au diagramme de Pourbaix, les études récentes sur l'immobilisation de l'alliage Mg/Zr en matrice cimentaire ont montré que les liants très alcalins, avec des solutions porales fortement basiques, sont celles dans lesquelles la corrosion du magnésium est limitée [46, 47, 48, 50, 51]. Ainsi, les liants alkali-activés, tels que le métakaolin ou le laitier de haut fourneau activés par des solutions concentrées respectivement en silicate de sodium et en hydroxyde de sodium, ont été identifiés comme

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

des solutions possibles. Des études ont également permis de mettre en évidence la couche de produit de corrosion permettant de passer le métal [50, 51], composé principalement de brucite $Mg(OH)_2$.

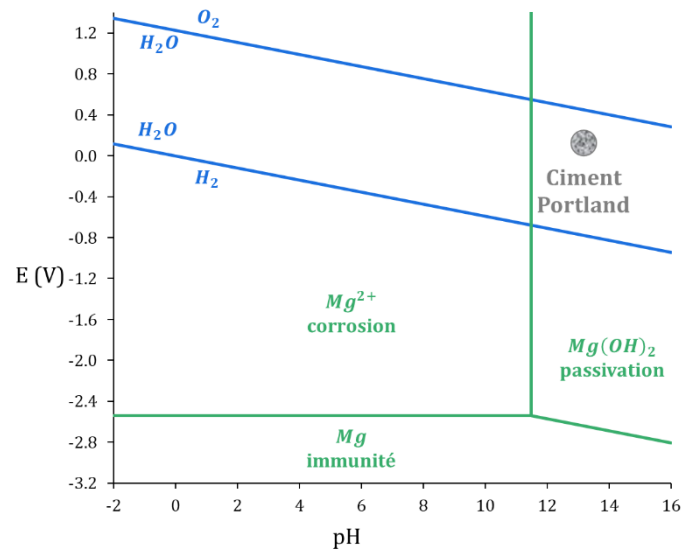


Figure I-14 : diagramme potentiel-pH pour le magnésium pur dans l'eau à 25°C (adapté de Pourbaix [3], $[Mg^{2+}] = 10^{-6} mol/L$) et caractéristiques de la solution interstitielle d'une pâte de ciment Portland.

Les ciments Portland ou composés sont les matrices cimentaires les plus couramment utilisées pour le conditionnement des déchets radioactifs de faible ou moyenne activité. Cependant, dans le cas de l'aluminium, l'utilisation de ces liants, qui possèdent une solution interstitielle fortement alcaline, engendre une corrosion du métal et un dégagement de dihydrogène important. Aussi, des recherches ont été menées pour sélectionner une matrice cimentaire alternative pour le conditionnement de l'aluminium. Le ciment phospho-magnésien de rapport molaire Mg/P égal à 1 a été identifié comme une matrice présentant une bonne compatibilité chimique avec l'aluminium ; en effet, sa solution porale a un pH proche de 8, qui se situe dans le domaine de passivation de l'aluminium.

Le conditionnement de déchets métalliques en magnésium a également fait l'objet de recherches afin d'identifier la matrice cimentaire la plus adaptée. Celle-ci doit être très alcaline afin de passiver ce métal. Les liants alkali-activés permettent une forte réduction de la corrosion ; le phénomène de passivation du magnésium dans ces matériaux a pu être mis en évidence.

4 Le ciment phospho-magnésien

4.1 Historique du développement des ciments phospho-magnésiens (MPC)

Les ciments phospho-magnésiens (MPC : magnesium phosphate cement) sont des liants cimentaires parfois qualifiés « d'acides-bases » [52] car ils mettent en jeu un composé basique (l'oxyde de magnésium ou magnésie MgO) et un composé acide (un sel phosphaté tel que le dihydrogénophosphate d'ammonium, de sodium, ou de potassium. En réalité, ils appartiennent à la famille des liants hydrauliques au sens de la norme EN 197-1 [33] : il s'agit de poudres minérales qui, mélangées avec de l'eau, font prise et durcissent selon des réactions d'hydratation et conduisent à un solide qui conserve sa cohésion sous eau.

Les premiers liants phospho-magnésiens ont été développés dans les années 1940 pour des applications dentaires [53, 54]. L'objectif était alors de réaliser un moulage de dentisterie ; le mélange utilisé était une poudre contenant 95% de silice et 5% de magnésie, et une solution d'acide phosphorique concentré à 10%. Plus récemment, les applications médicales du MPC ont concerné le développement de matériaux de régénération osseuse du fait de la bonne biocompatibilité de ce liant et de son activité antibactérienne [52, 55, 56].

Du fait de leur prise rapide, les ciments phospho-magnésiens sont également utilisés pour la réparation rapide d'ouvrages de génie civil, tels que des routes, principalement dans les pays anglo-saxons, ou pour des usages militaires [57, 58]. Ces liants sont préparés à partir de magnésie et de dihydrogénophosphate d'ammonium $NH_4H_2PO_4$ ou de potassium KH_2PO_4 sous forme de poudres. Leur mise en œuvre, consistant en un mélange des poudres avec l'eau, est identique à celle des ciments Portland.

Enfin, depuis les années 1990, les liants MPC sont étudiés dans le cadre de l'immobilisation de déchets toxiques ou radioactifs. Des réactions entre les phosphates présents dans la matrice MPC et certains polluants tels que les métaux lourds ont été mises en évidence, permettant de stabiliser et encapsuler des matières toxiques telles que le plomb ou le mercure [59, 60]. De nombreuses recherches ont également mis en évidence les bonnes propriétés du ciment MPC pour le conditionnement des déchets radioactifs [59, 61, 62, 63, 64] ; ces travaux, détaillés dans la suite, ont mené à l'élaboration d'un matériau dénommé Ceramicrete, préparé à partir de magnésie et de dihydrogénophosphate de potassium.

4.2 Le ciment MKP à base de magnésie et de phosphate de potassium

Les ciments phospho-magnésiens (MPC) peuvent être distingués selon la forme du sel phosphaté utilisé, avec un contre ion ammonium NH_4^+ , sodium Na^+ ou potassium K^+ . Dans ce dernier cas, le ciment est alors appelé ciment MKP (magnesium potassium phosphate).

Le ciment MKP est préparé par mélange d'oxyde de magnésium et dihydrogénophosphate de potassium en présence d'eau. Les deux réactifs sont sous forme de poudre. L'hydratation du ciment phospho-magnésien se déroule selon un mécanisme de dissolution-précipitation [65, 66] :

- dissolution des réactifs et augmentation des concentrations en solution ; le sel phosphaté étant plus soluble que la magnésie, sa dissolution est plus rapide.
- saturation de la solution et précipitation de phases hydratées.

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

La précipitation d'hydrates solides et la consommation d'eau en résultant entraîne la solidification du matériau. Le produit d'hydratation majoritaire est la K-struvite $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ dont la réaction de formation est la suivante :



La K-struvite possède un réseau cristallin orthorhombique, avec un groupe d'espace $P_{mn}2_1$ [67, 68], et forme des cristaux aciculaires. Sa structure (Figure I-15) est constituée d'octaèdres $Mg(H_2O)_6^{2+}$, de tétraèdres PO_4^{3-} et d'ions K^+ liés par des liaisons hydrogène [65, 67]. Selon Mathew et Schroeder [68], l'ion potassium est lié à 5 atomes d'oxygène : un atome d'oxygène de l'ion PO_4^{3-} , et 4 atomes d'oxygène des molécules d'eau.

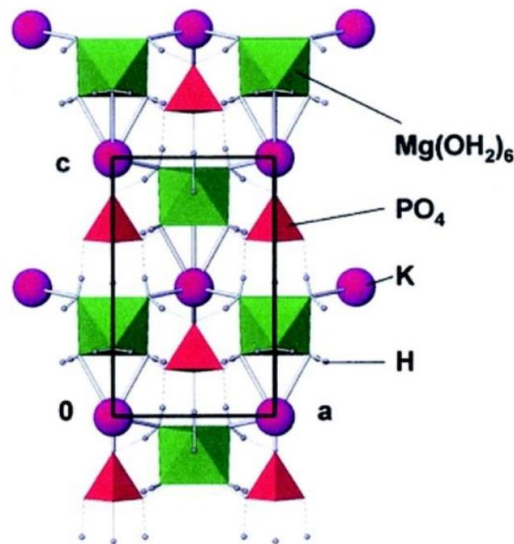


Figure I-15 : structure de la K-struvite (projection selon (010)) avec représentation des liaisons hydrogène [67].

Même si l'oxyde de magnésium est calciné à haute température pour réduire sa réactivité (qualité dite *hardburnt* ou *deadburnt*), la réaction d'hydratation du ciment phospho-magnésien est rapide. Du fait de son caractère exothermique (enthalpie calculée $\Delta Hr \sim -124 \text{ kJ/mol}$ [69]), elle conduit, lors de la préparation d'un volume important de matériau, à un phénomène auto-catalytique : la chaleur produite augmente la température de la pâte, ce qui accélère le processus de prise et peut engendrer des problèmes de mise en œuvre avec une prise éclair [70, 71]. Afin de ralentir l'hydratation et de limiter l'auto-échauffement du matériau, un retardateur de prise doit être ajouté à la formulation ; il peut s'agir d'acide borique [72, 73], d'acide citrique [74], de nitrate d'aluminium [75] ou de thiosulfate [76]. De plus, l'ajout d'additions minérales tels que les cendres volantes [77], la wollastonite [78], le métakaolin ou encore la pierre ponce [79] permet de limiter la teneur en ciment au sein du matériau et donc de réduire son auto-échauffement. Il est à noter que ces additions modifient la rhéologie du matériau à l'état frais et sont susceptibles d'avoir une certaine réactivité.

Dans le cas du MKP, l'appellation « ciment » désigne la magnésie et le phosphate de potassium ($ciment = c = MgO + KH_2PO_4$), qui sont les réactifs nécessaires à la prise. Ce mélange du ciment avec de l'eau, additionné du retardateur de prise et des additions minérales, est appelé « pâte » de ciment. Lors d'un ajout de sable à la pâte cimentaire, matériau considéré comme inerte, le mélange est qualifié de « mortier ».

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

Pour une pâte de ciment MKP préparée dans les quantités stœchiométriques correspondantes à la formation de K-struvite (Eq. I.6), les quantités de MgO et KH_2PO_4 sont équimolaires ($Mg/P = 1$) et la demande en eau correspond à un rapport massique e/c entre la masse d'eau et la masse de ciment de 0,51. Avec cette proportion d'eau, une pâte fluide avec de bonnes propriétés d'écoulement est obtenue après mélange. Contrairement au cas d'un ciment Portland, il n'est pas nécessaire d'ajouter un excès d'eau au-delà de la demande chimique du ciment pour obtenir un matériau présentant une bonne ouvrabilité à l'état frais. Après hydratation de la pâte de ciment MKP, une faible quantité d'eau libre résiduelle subsiste alors dans la porosité du matériau. Farcy [80] a ainsi montré que la fraction d'eau libre est inférieure à 10% après 90 j de cure du matériau à température ambiante en sac scellé.

4.3 Application du ciment MKP pour l'inertage de déchets

Le ciment MKP permet de stabiliser et solidifier des déchets dangereux contenant des métaux lourds tels que le nickel [81], le cadmium, le chrome, le plomb [59, 82, 83], le zinc [84, 85] et le cuivre [84, 85, 86]. L'hydratation du ciment MKP est faiblement retardée par ces métaux lourds, au contraire de celle du ciment Portland. Par ailleurs, il permet leur bonne rétention lors d'une lixiviation sous eau (Tableau I-3). Le confinement résulte de deux processus :

- une encapsulation physique au sein du matériau de faible porosité,
- leur précipitation sous forme de phases de faible solubilité (hopéite $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, scholzite $CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ et hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ pour le zinc, apatite $Pb_5(PO_4)_3F$ pour le plomb en présence de fluorures, $NaCdPO_4$ pour le cadmium en présence de sodium).

La stabilisation du mercure a également été mise en évidence par suite de la formation du minéral cinabre HgS lors de l'ajout de sulfure de potassium dans le mélange [59, 87].

Tableau I-3 : indices de lixiviation (LI) pour différents contaminants stabilisés dans une pâte de ciment MKP [59] ($LI = \log(\beta/D_a)$ où D_a est le coefficient de diffusion apparent donné dans la 2^{ème} colonne du tableau, et β une constante égale à $1 \text{ cm}^2/\text{s}$).

Contaminant	Diffusion constant (cm^2/s)	Leaching index
Cr	$<4.12 \times 10^{-15}$	>14.66
Cr	$<2.62 \times 10^{-15}$	>14.85
Hg	2.52×10^{-17}	16.42
Pb	2.15×10^{-17}	16.57
U	1.88×10^{-15}	14.52

Ces propriétés de rétention ont également été observées pour des radionucléides tels que le césium 137, l'uranium 235 et 238 et l'américium 241 [59]. Le principal mécanisme de stabilisation des actinides est la formation de sels de phosphates insolubles [87]. Dans le cas du césium, le confinement résulte d'une substitution Cs^+/K^+ dans la structure de la K-struvite [88].

Une formulation de ciment MKP a été développée pour le conditionnement de terres contaminées à l'Argonne National Laboratory par Wagh *et al* [87] dans les années 1997 ; ce matériau a été nommé Ceramicrete®, la pâte de ciment MKP pouvant être également qualifiée de céramique de phosphate

chimiquement liée (CBPC ou chemically bonded phosphate ceramics) parce qu'elle possède une faible porosité et une résistance mécanique élevée.

Le même matériau a par la suite été envisagé pour inérer une cuve de réacteur contenant des internes en aluminium sur le site de Savannah River aux Etats-Unis [5]. Des études plus récentes ont confirmé l'intérêt du ciment MKP pour le conditionnement de déchets radioactifs contenant de l'aluminium métallique, la corrosion du métal et la production de dihydrogène associée pouvant être fortement limitées par rapport aux matrices conventionnelles à base de ciment Portland [4, 34]. Dans le cadre du projet européen PREDIS (Pre-disposal management of radioactive waste), le Work Package 4 portant sur les innovations dans le traitement-conditionnement des matériaux métalliques s'intéresse au ciment MKP comme solution possible pour les déchets en aluminium [89].

4.4 Formulation de mortier MKP appliqué à l'inertage de métaux réactifs

Dans le cadre de ces recherches sur le conditionnement de métaux réactifs dans une matrice à base de ciment MKP, une formulation de mortier a été développée [4, 65, 90] et utilisée dans de multiples études [35, 45, 80, 91, 92]. Cette formulation est présentée Tableau I-4. Ses caractéristiques principales sont de correspondre à la stœchiométrie de la réaction de formation de la K-struvite, de contenir des cendres volantes de classe F comme addition minérale et de l'acide borique comme retardateur de prise. Les paramètres de formulation sont les suivants :

- rapport molaire $Mg/P = 1$ entre la magnésie MgO et le phosphate de potassium KH_2PO_4 ,
- rapport massique $e/c = 0,51$ entre l'eau et le ciment,
- rapport massique $B(OH)_3/c = 0,02$ entre l'acide borique et le ciment,
- rapport massique $CV/c = 1$ entre la cendre volante et le ciment,
- rapport massique $s/c = 1$ entre le sable et le ciment.

Tableau I-4 : formulation de mortier MKP (pour une quantité de 2 kg ~ 1 L) utilisé pour le conditionnement de métaux réactifs [90].

Composants	MgO	KH_2PO_4	eau	cendres volantes	sable	$B(OH)_3$
Masse (g)	129,4	437,1	289,0	566,6	566,6	11,3

Ce mortier de MKP est caractérisé préliminairement à cette étude. Les propriétés rhéologiques à l'état frais sont satisfaisantes, avec un étalement correct mesuré lors d'un test similaire au cône d'Abrams. La prise mesurée au prismètre Vicat débute 3h30 min après le mélange et se termine 7h après, ce qui laisse un temps adéquat pour mettre en œuvre le mortier cimentaire. Pour un échantillon d'environ 1L, l'échauffement mesuré par calorimétrie de Langavant atteint 50°C à cœur au début de la prise, puis jusqu'à 60°C avant de diminuer lentement.

Les propriétés du matériau durci sont également satisfaisantes du point de vue de la résistance mécanique, qui est d'environ 35 MPa à 28 jours de prise pour le mortier. Pour une pâte de ciment MKP, cette résistance est plutôt de l'ordre de 20 à 30 MPa. Pas de gonflement ni d'efflorescence ne sont observés sur les éprouvettes. Le matériau a une densité d'environ 1,8. Enfin, une pâte de ciment MKP présente une faible porosité ouverte de l'ordre de 10 à 15% en volume [65], avec une distribution multimodale des pores du nanomètre au micromètre [93].

Le ciment phospho-magnésien est un liant de type acide-base constitué d'oxyde de magnésium calciné à haute température et d'un sel de phosphate acide soluble dans l'eau. Le phosphate ammoniacal utilisé dans les premières formulations de liants tend à être remplacé par le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) afin d'éviter le relâchement d'ammoniac lors de l'hydratation du ciment. La prise et le durcissement résultent d'un mécanisme de dissolution précipitation qui conduit à la formation majoritaire de K-struvite ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) dans le cas du ciment MKP. La réaction d'hydratation est très rapide et fortement exothermique. Un retardateur de prise et la substitution d'une fraction du ciment par des additions minérales inertes ou peu réactives comme les cendres volantes, sont nécessaires pour limiter l'échauffement et accroître la période d'ouvrabilité du matériau à l'état frais.

Les liants MPC se sont développés dans les années 1940 pour des applications dentaires, puis pour des usages de génie civil (réparations ou constructions rapides). Plus récemment dans les années 1990, leurs propriétés de stabilisation de déchets dangereux ont été mises en évidence. Ils permettent en effet une bonne rétention des métaux lourds (plomb, mercure...), mais également de radionucléides (actinides, césium), et ont été étudiés aux Etats-Unis pour conditionner divers types de déchets contaminés. Le ciment MKP présente également une bonne compatibilité chimique avec l'aluminium métallique car il conduit à sa passivation.

5 Techniques de suivi de la corrosion en solution et en matrice cimentaire

Ce travail s'intéresse à la corrosion de l'aluminium en solution aqueuse et en matrice cimentaire. Par conséquent, il est nécessaire de disposer de techniques permettant de suivre son évolution au fur et à mesure de l'immersion dans la solution ou de l'hydratation du ciment. Les principales techniques utilisables pour le suivi de la corrosion aqueuse sont recensées dans la suite.

Une technique de mesure de la corrosion est une méthode utilisée pour évaluer la vitesse de corrosion d'un matériau ou d'une structure dans son environnement [35]. Il existe de nombreuses techniques de suivi de la corrosion des métaux par des moyens expérimentaux variés ; elles peuvent être distinguées en 2 catégories :

- les mesures cumulatives externes qui permettent de mesurer à l'instant t la corrosion cumulée depuis le début de l'expérience, en procédant à une analyse sur l'échantillon dans son ensemble,
- les mesures ponctuelles internes qui mesurent la vitesse de corrosion à l'instant t de l'analyse, au sein même de l'échantillon.

5.1 Techniques expérimentales cumulatives externes : perte de masse, analyses en solution et en phase gazeuse

Certaines techniques de suivi de la corrosion sont fondées sur la mesure d'un paramètre physico-chimique de l'échantillon, et permettent d'obtenir une information cumulée sur l'avancement de la corrosion, depuis l'instant initial jusqu'à l'instant t de la mesure (Figure I-16).

La gravimétrie est ainsi la technique la plus utilisée pour le suivi de la corrosion en solution [22, 35, 65, 94] ; elle consiste en la mesure de la variation de masse de l'échantillon métallique. En effet, lors d'une corrosion uniquement active, le métal sous forme solide est oxydé en ions, passant dans la phase liquide ; la masse de la pièce métallique diminue donc. Dans le cas où la corrosion est en partie passive, cette perte de masse peut être réduite ou annulée par une prise de masse liée à la formation d'une couche de produit de passivation (oxyde, hydroxyde). Il est alors nécessaire de procéder à une desquamation de la couche de produit de passivation afin de mesurer sa masse, ce qui rend la technique destructive. La gravimétrie est donc une technique relativement simple et bien adaptée dans le cas d'une corrosion principalement active et pour des expériences en solution, au cours desquelles l'échantillon métallique peut être facilement récupéré. Il est cependant nécessaire que la corrosion soit suffisamment importante pour donner lieu à des variations de masse mesurables à l'aide de l'instrumentation disponible. La gravimétrie reste en revanche difficilement utilisable en matrice cimentaire [95], puisqu'elle est alors destructive. Il est de plus compliqué d'extraire la pièce métallique corrodée et de la nettoyer des phases cimentaires adhérant à sa surface sans modifier la potentielle couche d'oxyde formée ou attaquer le métal.

Dans le cas d'une corrosion aqueuse, la réduction de l'eau produit du dihydrogène [4, 22, 35, 46, 96] dont la concentration peut être mesurée par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Pour ce faire, l'échantillon est placé dans un réacteur métallique hermétiquement fermé, un joint à couteau en cuivre permettant d'assurer l'étanchéité au gaz. Cette technique de suivi est applicable lorsque le métal est immergé en solution ou enrobé dans une matrice cimentaire, la mesure étant effectuée dans le ciel gazeux du réacteur. Cependant, une fraction du dihydrogène produit par la réaction de corrosion reste dissoute dans la solution, ou piégée dans la porosité du mortier cimentaire. Ainsi, le dégagement de dihydrogène mesuré dans le réacteur peut ne représenter qu'une partie de celui produit par corrosion, aboutissant à

une sous-estimation de la vitesse de corrosion. Cette sous-estimation est partiellement temporaire, le temps que le dihydrogène diffuse à travers la solution et à travers la matrice cimentaire pour atteindre le ciel du conteneur. Il a été montré par Frizon *et al* [97] que le coefficient de diffusion du dihydrogène à travers une matrice cimentaire dépend de la saturation en eau de la porosité ; dans le cas d'une pâte de ciment Portland, le coefficient de diffusion varie de $\sim 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à presque 100% de saturation en eau, à $\sim 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une saturation en eau inférieure à 60%. La diffusion du dihydrogène au sein d'un matériau âgé, dans lequel le réseau poreux est fortement désaturé suite à la consommation de l'eau par les réactions d'hydratation du ciment, doit donc être beaucoup plus rapide qu'au jeune âge, lorsque l'hydratation est encore peu avancée. Une fois l'équilibre atteint, la loi de Henry permet d'estimer la fraction de dihydrogène dissous en solution. Un réacteur de CPG contenant 4% de dihydrogène ($T = 25^\circ\text{C}$; $V = 1\text{L}$; $P = 1 \text{ atm}$; $\%_{\text{mol}}\text{H}_2 = 4\%$) est considéré en contact avec 100 mL d'eau ($V_{\text{sol}} = 100 \text{ mL}$). La loi de Henry (constante de Henry $k_H^{p_x} = 70\,000 \text{ atm}$ [98]) permet de calculer que la fraction de H_2 dissoute en solution représente 0,19% de la fraction dans la phase gazeuse. En conséquence, celle dissoute est considérée comme négligeable. Enfin, il est à souligner que la CPG ne permet de mesurer que la corrosion aqueuse, et ne renseigne pas sur les autres réactions de corrosion pouvant avoir lieu dans le système et ne conduisant à aucun dégagement gazeux [35, 65].

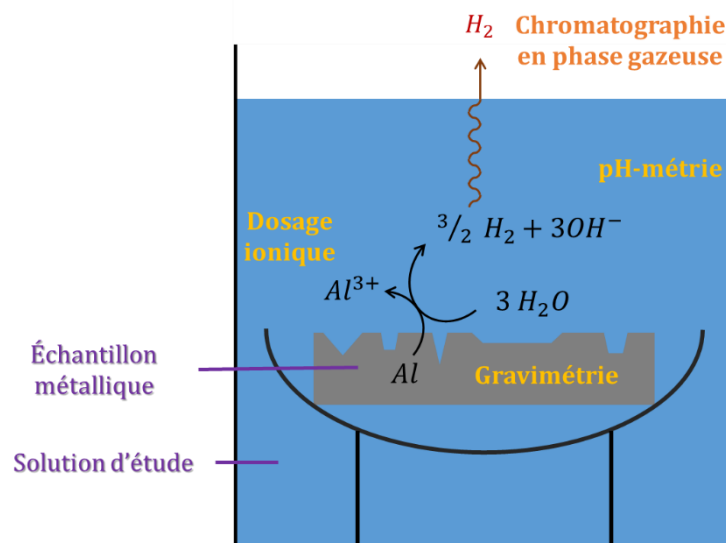


Figure I-16 : techniques de mesure de la corrosion cumulée d'un échantillon en solution dans le cas d'une pure corrosion active et aqueuse.

Le suivi de la composition de la solution dans laquelle le métal est corrodé permet également de mesurer la vitesse de corrosion. D'une part, la réaction de corrosion faisant intervenir des ions H^+ ou OH^- , elle s'accompagne d'une variation de pH qui peut être suivie par pH-métrie et qui renseigne sur la vitesse de corrosion [35]. Cependant, cette variation de pH peut être inexistante dans le cas où la solution contient des espèces tampons en concentration élevée ou lorsqu'elle est en équilibre avec des phases solides qui peuvent se dissoudre pour tamponner le système. C'est typiquement le cas des matrices cimentaires pour lesquelles le pH est fixé par l'assemblage minéralogique du matériau. D'autre part, les ions formés par l'oxydation du métal peuvent être dosés dans la solution de corrosion, par diverses techniques analytiques comme la chromatographie ionique et la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES). A partir de l'évolution de ces concentrations au cours du temps, il est possible de calculer une vitesse de corrosion. Cette méthode n'est précise que dans le cas où l'augmentation de la concentration ionique est significative par rapport à la concentration initiale de la solution. En outre, elle peut être biaisée par la possible précipitation de produits de passivation, comme par exemple Al_2O_3 ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans le cas de l'aluminium, ou d'autres espèces solides. Enfin, elle est

difficilement applicable dans le cas de la corrosion en matrice cimentaire, l'extraction de la solution interstitielle en vue de son analyse étant complexe, en particulier pour des matériaux ayant atteint une hydratation avancée.

5.2 Techniques expérimentales in-situ : potentiométrie et électrochimie

Les réactions de corrosion d'un métal mettent en jeu des échanges électroniques, et peuvent donc être étudiées par électrochimie ou potentiométrie. Ces techniques peuvent être stationnaires [99] ou dynamiques [100]. Les mesures électrochimiques permettent d'obtenir des informations sur la corrosion à l'instant de la mesure et au sein de l'échantillon.

5.2.1 Potentiométrie

La potentiométrie consiste en le suivi du potentiel à courant nul du système ou OCP (*Open Circuit Potential*) [35, 91]. Il s'agit d'une technique stationnaire, les mesures sont effectuées en régime stationnaire lorsque les valeurs électriques mesurées n'évoluent plus temporellement.

S'il y a réaction de corrosion, le potentiel OCP est aussi appelé potentiel de corrosion. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail, constituée du métal à étudier, et l'électrode de référence à potentiel rédox connu. Dans les matrices cimentaires, les électrodes de référence telles que l'électrode normale à hydrogène ou l'électrode *AgCl/Ag* ne peuvent pas être utilisées car les dispositifs de ces électrodes utilisent des frittés de très fine porosité à leur extrémité, susceptibles d'être bouchés lors de la prise du matériau cimentaire. Une pseudo-référence est généralement utilisée, le plus souvent constituée d'un fil de platine [35, 45, 65, 91]. Pour pouvoir exploiter au mieux les résultats de potentiométrie, il est nécessaire de connaître le potentiel de la pseudo-référence dans la matrice au cours du processus d'hydratation par rapport à une référence thermodynamique (*AgCl/Ag* par exemple). Cette technique permet d'obtenir des informations qualitatives sur les réactions de corrosion. Dans le cas d'une corrosion aqueuse, ce potentiel peut être comparé au potentiel de réduction de l'eau. En effet, si l'OCP d'un métal est plus grand que le potentiel de réduction de l'eau, cela signifie qu'il n'y a pas ou peu de corrosion aqueuse du métal. Par contre, si l'OCP est inférieur au potentiel de réduction de l'eau, cela signifie qu'il y a corrosion aqueuse du métal. La potentiométrie permet donc d'évaluer le taux de corrosion mais elle ne peut en aucun cas mesurer la vitesse de corrosion.

5.2.2 Voltammétrie

La voltammétrie consiste en la mesure du courant lié aux réactions d'oxydo-réduction lorsqu'une perturbation en potentiel est appliquée. La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir du tracé de la courbe intensité-potentiel à l'état stationnaire [99]. Cette courbe peut être tracée aussi bien par voltammétrie à très faible vitesse de balayage du potentiel ou en mesurant par chronoampérométrie le courant stationnaire à différents potentiels. L'analyse la plus répandue est la voltammétrie autour du potentiel de corrosion E_{corr} ; la représentation de Tafel $\log(I) = f(E)$ (Figure I-17) permet d'obtenir les valeurs du potentiel et du courant de corrosion, et de calculer la résistance de polarisation R_p par une méthode détaillée par Gabrielli *et al* [99]. La résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion [91], reliée par le coefficient de Stern – Geary qui dépend du mécanisme de corrosion. Cependant, cette méthode de mesure de la vitesse de corrosion nécessite un balayage en potentiel sur un large domaine autour du potentiel de corrosion, ce qui peut provoquer des modifications de l'interface métal-matrice [35]. Par ailleurs, pour un milieu avec une forte résistance électrolytique (courbe C Figure I-17), comme un mortier cimentaire, la détermination de la résistance de polarisation R_p est assortie d'une forte incertitude [35, 45]. Cette technique est donc possible mais peu adaptée pour le suivi de la corrosion en matrice cimentaire.

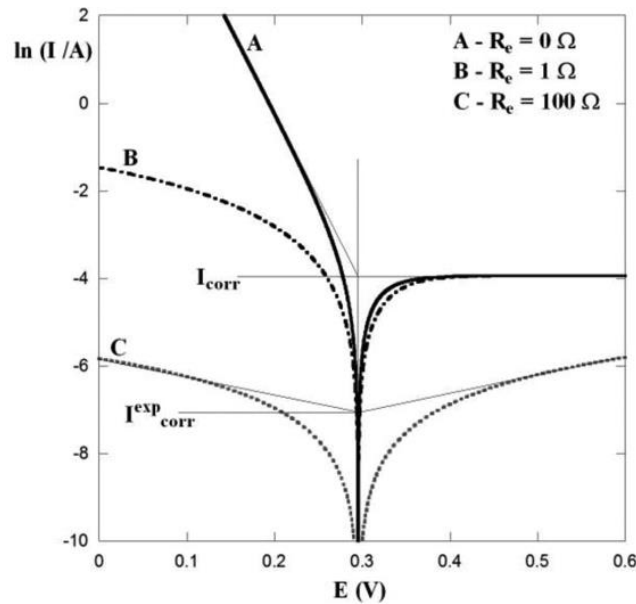


Figure I-17 : calcul des courbes de Tafel dans le cas d'une corrosion métallique dans un milieu de résistance électrolytique variable : A) 0 Ω B) 1 Ω C) 100 Ω [45].

5.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) consiste à mesurer l'impédance du système sur une certaine gamme de fréquences [100, 101].

La mesure de l'impédance consiste à appliquer entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, une faible perturbation sinusoïdale du potentiel (Figure I-18). La réalisation de telles mesures autour de l'OCP permet par ailleurs de ne pas perturber de manière importante le système. L'amplitude de la perturbation en potentiel est faible afin de ne pas modifier l'état de surface de l'électrode, et donc de pouvoir réaliser plusieurs mesures sur la même électrode au cours du temps [102]. La mesure d'impédance est établie en fonction de la fréquence du signal sinusoïdal.

La perturbation en potentiel peut être exprimée par l'équation (Eq. I.7) :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| e^{2i\pi * f * t} \quad (\text{Eq. I. 7})$$

Avec $|\Delta E|$ l'amplitude de la perturbation et f la fréquence. La réponse en courant, $\Delta I(t)$, est alors mesurée. L'amplitude et le déphasage du courant sont caractéristiques de l'impédance Z du système, qui est calculée à partir des transformées de Fourier du potentiel et du courant (Eq. I.8) :

$$Z(f) = \frac{\overline{\Delta E(t)}}{\overline{\Delta I(t)}} = Z_{Re} + i * Z_{Im} = |Z| * e^{i\phi} \quad (\text{Eq. I. 8})$$

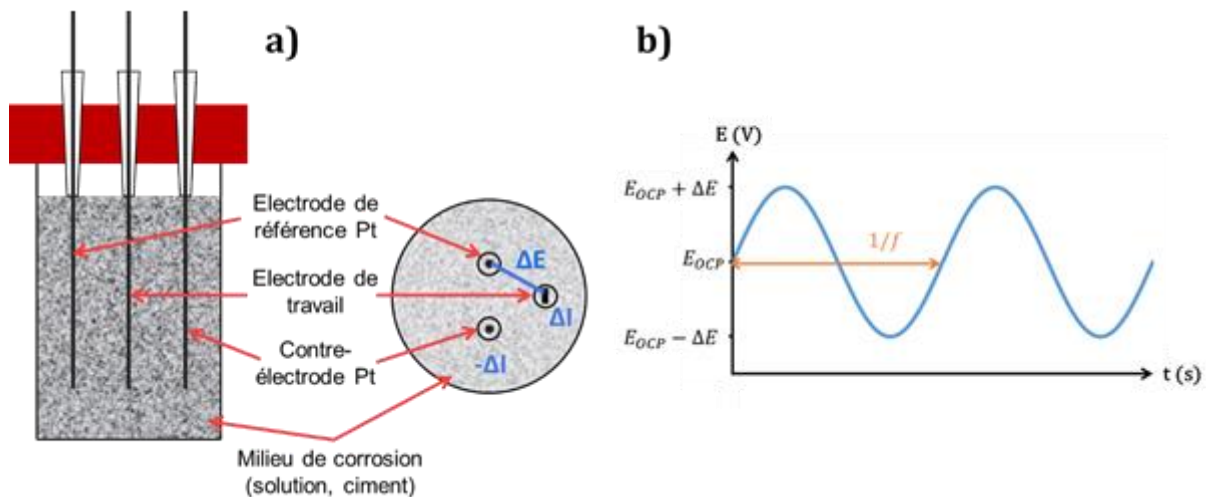


Figure I-18 : a) schéma de la cellule électrochimique à 3 électrodes pour les mesures de SIE b) perturbation sinusoïdale du potentiel surimposée à l'OCP appliquée pour la mesure d'impédance du système (amplitude ΔE , fréquence f).

L'impédance est un nombre complexe, qui peut donc être exprimé par ses parties réelle Z_{Re} et imaginaire Z_{im} , mais aussi par son module $|Z|$ et sa phase ϕ . Cela donne lieu à deux représentations graphiques différentes de l'impédance :

- le diagramme de Nyquist qui représente l'opposé de la partie imaginaire $-Z_{im}$ en fonction de la partie réelle Z_{Re} dans un repère orthonormé. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence de mesure, qui n'apparaît pas explicitement dans cette représentation.
- les diagrammes de Bode représentant le logarithme du module $\log|Z|$ et la phase ϕ en fonction de la fréquence f .

Une analyse qualitative des représentations graphiques de l'impédance permet d'obtenir une information globale sur le processus de corrosion. Afin d'obtenir une information quantitative telle que la vitesse de corrosion, il est nécessaire d'établir un circuit électrique équivalent du système étudié. Ce circuit représente électriquement les phénomènes électrochimiques dans le système, qui peuvent être scindés en 3 contributions (Figure I-19) :

- l'impédance faradique Z_f est caractéristique des étapes réactionnelles du mécanisme de corrosion. Il s'agit des étapes de transfert de charge liées à l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant, mais aussi d'étapes de diffusion (généralement diffusion de l'espèce électroactive) ou des étapes d'adsorption-désorption. Ainsi, selon les différentes étapes réactionnelles définies, Z_f peut donc être décomposée en plusieurs éléments électriques ; dans le cas le plus simple, il s'agit d'une résistance pure [35] qui est la résistance de transfert de charge. L'impédance faradique du système peut alors être exprimée en fonction des constantes cinétiques des différentes étapes réactionnelles. Ceci permet de calculer ensuite la vitesse de corrosion.
- l'impédance du milieu Z_m représente la contribution du milieu [100]. Dans le cas de mesures de SIE en solution, Z_m est composée de la résistance d'électrolyte uniquement. Dans le cas de mesures en matrice cimentaire, cette impédance est plus complexe, et prend en compte la

résistance d'électrolyte, la capacité de la phase solide, la porosité du milieu ; Z_m peut alors être composée de plusieurs branches d'éléments électriques en parallèle [45, 102, 103, 104, 105].

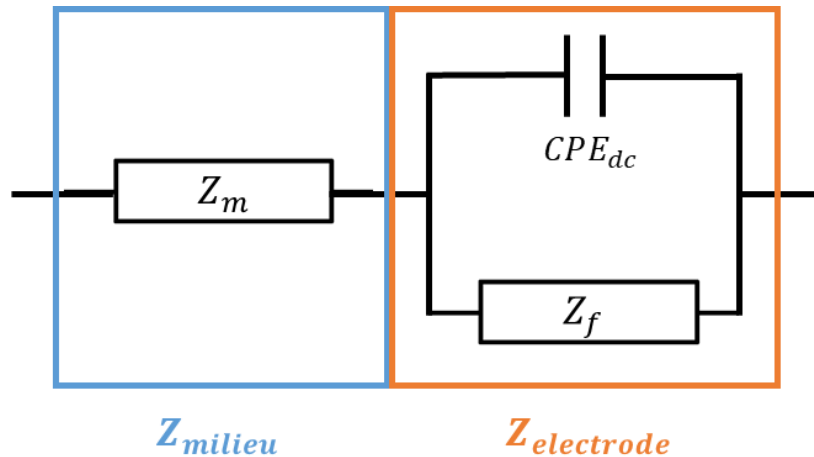


Figure I-19 : circuit électrique équivalent de l'impédance mesurée pour une électrode dans un milieu de corrosion.

- enfin, il est nécessaire de considérer la contribution de la double-couche de charges électroniques et ioniques à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte [100, 102]. En effet, lorsqu'une pièce métallique est plongée dans un électrolyte, il apparaît à l'interface une charge, appelée capacité de double couche (Figure I-20). Cette charge est électrique côté métal, et ionique dans la solution, avec une distribution de charges ioniques non uniforme au voisinage de l'électrode.

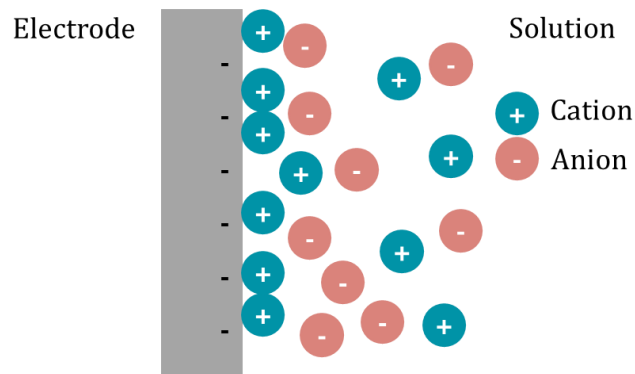


Figure I-20 : représentation schématique de la capacité de double couche à l'interface électrode/électrolyte selon le modèle de Stern [100].

La double-couche est modélisée par un élément à phase constante (CPE, constant phase element), dont l'impédance présente une déviation par rapport à une capacité pure (Eq. I.9). Cela permet de tenir compte du caractère non idéal de l'interface, par exemple de sa rugosité [45, 92].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C_{CPE} * (j\omega)^\beta} \quad (\text{Eq. I. 9})$$

avec C_{CPE} la capacité en $F \cdot s^{\beta-1}$, ω la pulsation (en $rad. s^{-1}$, $\omega = 2\pi f$) et β le paramètre de la CPE (sans unité).

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

Un circuit électrique équivalent au système étudié par SIE étant proposé, les données expérimentales d'impédance sont alors modélisées à l'aide de logiciels de simulation (ZView® [101], Python™). Les paramètres électriques du circuit équivalent sont ajustés pour simuler au mieux les spectres d'impédances obtenus expérimentalement. Une fois l'impédance faradique connue, il est possible de remonter à la vitesse de corrosion.

5.3 Bilan des techniques applicables au suivi de la corrosion en matrice cimentaire

Il existe donc de nombreuses techniques de suivi de la corrosion des métaux. Toutes possèdent des avantages et inconvénients à leur utilisation dans une matrice cimentaire, et ont déjà été utilisées dans la littérature pour ce type d'étude. Le Tableau I-5 présente un résumé de ces différentes techniques.

Tableau I-5 : synthèse des techniques de suivi de la corrosion en matrice cimentaire.

Technique de suivi de la corrosion	Principe de mesure	Type	Ref	Avantages	Inconvénients
Gravimétrie	Perte de masse	Cumulative externe	[94]	Quantitative, très simple, rapide	Récupération difficile de l'échantillon et destructive en matrice cimentaire Nécessite l'arrêt du système Peu précise aux faibles corrosions
Chromatographie en phase gazeuse	Dégagement de gaz de corrosion	Cumulative externe	[35, 65]	Quantitative rapide Bonne précision	Mesure uniquement la corrosion aqueuse Sous-estimation liée au piégeage du gaz dans la matrice
pH-métrie et dosage ionique	pH et concentrations élémentaires en solution	Cumulative externe	[94]	Dans le cas des alliages, suivi des différents éléments	Peu précise aux faibles corrosions Sensible aux précipitations d'espèces Extraction de la solution impossible en matrice cimentaire
Suivi du potentiel OCP	Potentiel à circuit ouvert	In situ	[35, 45, 65, 91]	Simple, rapide Sans effet sur l'échantillon	Nécessité de connaître le potentiel de l'électrode de pseudo-référence Donnée qualitative uniquement
Représentation de Tafel et résistance de polarisation	I_{corr} dans un domaine linéaire autour de E_{corr}	In situ	[91]	Répandue	Mesure modifiant potentiellement la surface Peu adapté aux milieux à forte chute ohmique comme les ciments
Spectroscopie d'impédance électrochimique	Impédance du système	In situ	[4, 35, 45, 65]	Données sur le mécanisme de corrosion et la matrice Faible perturbation de la surface	Nécessité de proposer un circuit équivalent pour modéliser les données expérimentales Traitement de données complexe

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

Dans le cadre de notre étude de la corrosion d'alliages Al-Mg en matrice cimentaire, la gravimétrie et la pH-métrie/dosage ionique sont des techniques impossibles ou très difficiles à mettre en œuvre. La chromatographie en phase gazeuse est retenue du fait de sa bonne précision, et du caractère principalement aqueux de la corrosion observée dans ce système. Le suivi du potentiel à circuit ouvert, mis en œuvre par de nombreux auteurs, est également utilisé pour obtenir une information qualitative sur la corrosion. Enfin, pour confirmer les vitesses de corrosion mesurées par chromatographie en phase gazeuse, et afin d'acquérir plus d'informations sur le mécanisme de corrosion, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique à l'OCP ont été réalisées.

6 Problématique de la thèse : les enjeux du conditionnement des alliages Al/Mg

Cette étude porte sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium contenant entre 3 et 5 %_{mas} de magnésium. Les domaines de passivation de ces deux métaux réactifs en environnement aqueux étant distincts (Figure I-21), il n'est pas possible de sélectionner une matrice cimentaire dans laquelle le phénomène de corrosion est limité par la formation d'une couche de passivation pour les deux métaux. Cependant, ces alliages sont constitués très majoritairement d'aluminium, et la faible quantité de magnésium dans l'alliage est présente en majorité en solution solide ; aussi, le ciment phospho-magnésien pourrait également être adapté au conditionnement de ces alliages.

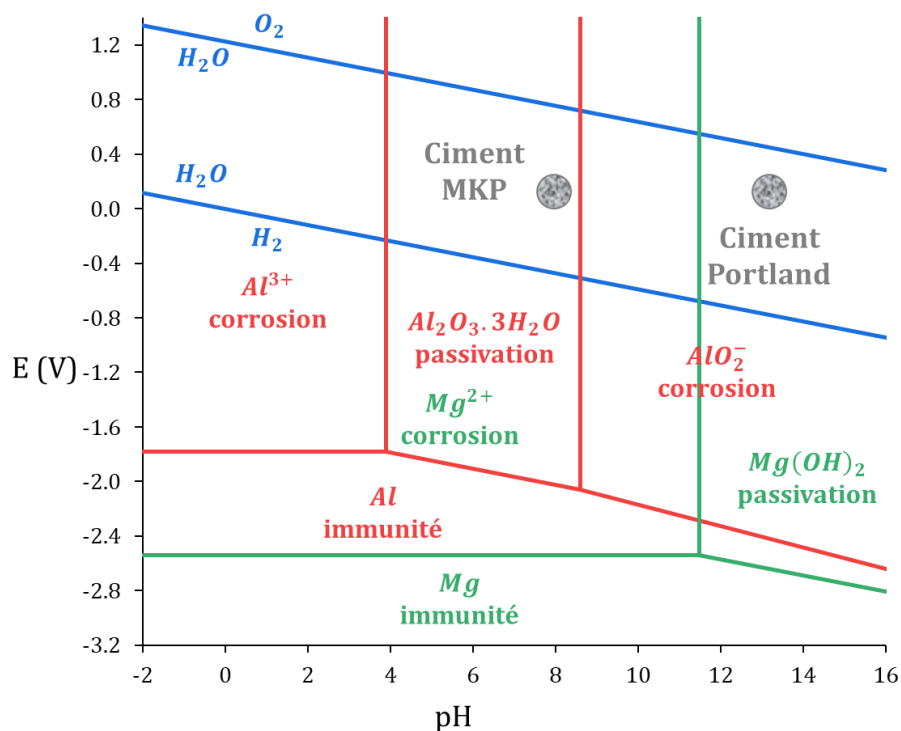


Figure I-21 : diagramme potentiel-pH pour l'aluminium et le magnésium purs dans l'eau à 25°C (adapté de Pourbaix [3], $[Al^{3+}] = [AlO_2^-] = [Mg^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$) et caractéristiques des solutions interstitielles des pâtes de ciments MKP et Portland.

En effet, le conditionnement d'aluminium pur dans une matrice à base de ciment MKP a déjà été étudié dans la littérature. Cependant, si le phénomène de passivation du métal semble apparaître lors du suivi de la corrosion, la couche d'oxyde formée sur la surface métallique n'a pas été observée ni identifiée. Le rôle de la faible quantité d'eau disponible dans la matrice cimentaire sur le ralentissement de la corrosion n'est pas établi. Enfin, la présence du magnésium dans les alliages Al/Mg est susceptible de modifier le processus de corrosion ; un seul article sur la corrosion de ces alliages dans le ciment MKP est disponible [91].

Concernant le ciment MKP, son processus d'hydratation et l'assemblage minéralogique formé a été largement étudié pour différentes formulations cimentaires. Par contre, très peu de données sont disponibles concernant la composition de la solution interstitielle de ce ciment, qui a une influence importante sur le processus de corrosion. L'évolution d'un mortier MKP dans l'environnement d'un stockage de déchets radioactifs est également une question importante qui doit être approfondie. En effet, dans le cadre d'un stockage, des matériaux à base de ciment Portland se trouvent dans

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

l'environnement direct du colis de déchet : le béton constituant le conteneur dans certains cas et le béton utilisé pour les ouvrages de génie civil (construction et fermeture du site de stockage). Ceci crée un environnement alcalin susceptible d'interagir avec le ciment MKP, de chimie très différente, et d'entraîner sa potentielle dégradation. Le rôle de cet environnement de site alcalin sur la corrosion des métaux conditionnés dans le colis de déchets est également à déterminer.

Ce présent travail a donc deux principaux objectifs :

- d'une part, évaluer la possibilité d'utiliser les ciments phospho-magnésiens comme matrice de conditionnement des déchets radioactifs alliés Al/Mg malgré la dissolution oxydante de Mg en milieu neutre,
- d'autre part, compléter les connaissances sur le ciment phospho-magnésien et ses propriétés dans le cadre d'un stockage de déchets radioactifs.

Nous essaierons de répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la composition de la solution interstitielle d'une pâte de ciment phospho-magnésien ?
- En quoi cette composition a-t-elle un impact sur la corrosion des alliages Al/Mg dans ce ciment ?
- La corrosion des alliages Al/Mg dans un mortier de ciment phospho-magnésien est-elle affectée par la teneur en magnésium dans l'alliage ? La corrosion dans de tels systèmes est-elle uniquement aqueuse, ou d'autres phénomènes de corrosion interviennent-ils ?
- Est-il possible de mettre en évidence le phénomène de passivation de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien ? Si tel est le cas, quels sont les produits de corrosion formés dans la couche de passivation ?
- Dans le cas d'un environnement de stockage, comment évolue un mortier de ciment phospho-magnésien au contact d'un matériau cimentaire de type Portland ?

Chapitre I : Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien

La Figure I-22 présente un schéma d'un colis de déchet et résume les quatre axes de cette étude, correspondant aux quatre chapitres suivants de cette thèse :

- 1^{er} axe – Chapitre II : étude de la composition de la solution porale d'une pâte de ciment MKP, à la fois expérimentalement et par des simulations thermodynamiques, et définition de protocoles de préparation de cette solution,
- 2^{ème} axe – Chapitre III : étude de la corrosion de l'aluminium et des alliages Al/Mg dans des solutions représentatives de la solution porale d'une pâte de ciment MKP,
- 3^{ème} axe – Chapitre IV : étude de la corrosion des alliages Al/Mg en mortier MKP,
- 4^{ème} axe – Chapitre V : étude préliminaire d'un matériau à base de ciment MKP enrobant de l'aluminium et des alliages Al/Mg dans l'environnement d'un stockage de déchets radioactifs.

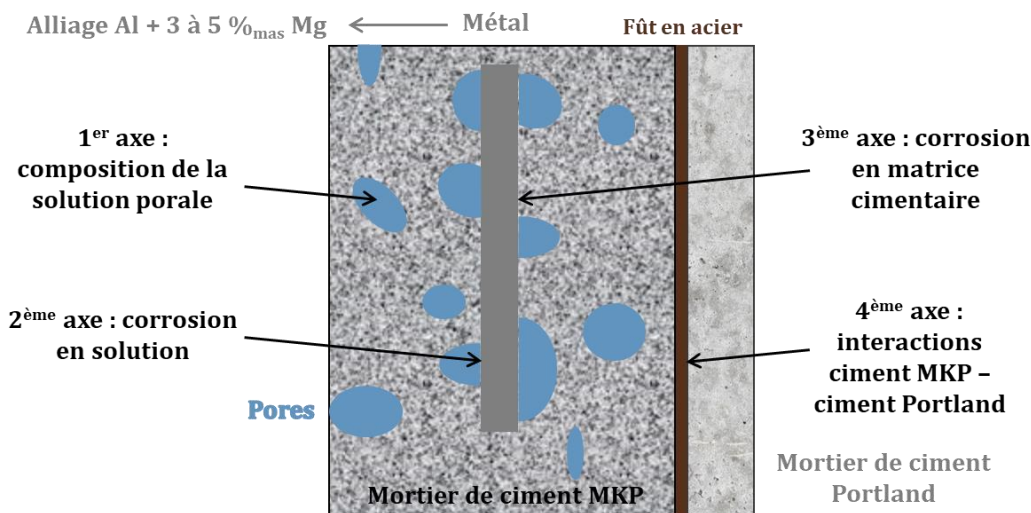


Figure I-22 : schéma en coupe d'un colis de déchet métallique conditionné dans du mortier MKP dans l'environnement de stockage.

Chapitre II : Composition de la solution porale d'une pâte de ciment phospho-magnésien

Table des matières

1. Introduction	50
2. Etat de l'art sur la minéralogie et la solution porale du ciment phospho-magnésien	50
2.1 Hydratation et minéralogie du ciment phospho-magnésien	50
2.2 Extraction de la solution porale d'une matrice cimentaire	54
2.3 Composition de la solution porale d'un mortier de ciment MKP	56
2.4 Objectifs et démarche expérimentale	58
3. Matériels et méthodes	59
3.1 Préparation de pâtes de ciment phospho-magnésien	59
3.2 Protocoles d'extraction de la solution porale	61
3.3 Analyse de la composition de la solution	66
3.4 Analyses du solide	67
3.5 Traitement statistique des données	68
4. Influence du protocole d'extraction de la solution porale (à e/c=0,56 et 28 jours)	71
4.1 Analyse des fractions solides et liquides des échantillons	71
4.2 Facteurs de correction des protocoles d'extraction	75
4.3 Amélioration du protocole d'extraction par resaturation	79
5. Evolution de la composition de la solution porale et de la minéralogie de la pâte cimentaire au cours de l'hydratation	81
5.1 Etude de la dissolution des cendres volantes	81
5.2 Evolution de la minéralogie de la pâte de ciment	82
5.3 Evolution de la composition de la solution porale	86
5.4 Synthèse des résultats expérimentaux	93
5.5 Simulations thermodynamiques à l'aide du logiciel GEMS	93
6. Estimation de la composition de la solution porale d'une pâte de ciment de rapport e/c=0,51 après 28 jours d'hydratation	100
6.1 Bilan des mesures expérimentales et établissement d'une composition de solution	100
6.2 Préparation de solutions porales synthétiques	102
7. Bilan de l'étude	106

1 Introduction

Le conditionnement de l'aluminium dans une matrice cimentaire phospho-magnésienne provoque une réaction de corrosion entre le métal et la solution porale contenue dans le mortier de ciment. Très peu de données sont disponibles dans la littérature scientifique concernant les propriétés physico-chimiques de la solution porale du ciment MKP. L'acquisition de ces données permettra d'une part une meilleure compréhension du processus d'hydratation en lien avec la minéralogie du ciment MKP ; d'autre part, d'étudier la corrosion des alliages Al/Mg dans la solution porale afin d'étudier la surface après corrosion, ce qui est impossible en matrice cimentaire.

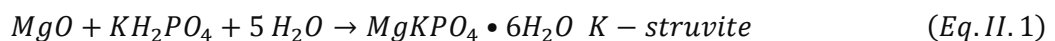
Cette étude de la composition de la solution porale d'une pâte de ciment MKP sera menée à la fois expérimentalement et par des simulations thermodynamiques. Une revue des protocoles expérimentaux d'extraction de solution complétée d'une comparaison sur les mêmes échantillons permettra de distinguer les plus adaptés. La composition de la solution porale sera étudiée en fonction de plusieurs paramètres de formulation et le temps d'évolution, tandis que ces résultats seront comparés à des modélisations des équilibres thermodynamiques. Enfin, la composition de la solution porale à $e/c = 0,51$ après 28 jours d'hydratation sera établie et un protocole de reproduction sera proposé.

2 Etat de l'art sur la minéralogie et la solution porale du ciment phospho-magnésien

2.1 Hydratation et minéralogie du ciment phospho-magnésien

Comme détaillé dans le Chapitre I 4.4, le mortier de ciment phospho-magnésien étudié dans ce travail est préparé à partir de magnésite et de dihydrogénophosphate de potassium, auxquels sont ajoutés de l'acide borique comme retardateur, des cendres volantes et du sable. La formulation a été présentée Tableau I-4 ; elle a les paramètres principaux suivantes : $Mg/P = 1$, $e/c = 0,51$, $B(OH)_3/c = 2\%$, $CV/c = 1$ et $s/c = 1$.

Les rapports entre MgO , KH_2PO_4 et l'eau correspondent à la stœchiométrie de la réaction de formation de la K-struvite, rappelée ci-dessous :



Cependant, le processus d'hydratation du ciment MKP, par dissolution-précipitation, peut induire la formation d'intermédiaires réactionnels, voire d'autres phases hydratées à longue échéance, à un taux d'avancement élevé de l'hydratation. La nature des phases formées dépend fortement des caractéristiques de la formulation cimentaire étudiée.

2.1.1 Rapport $e/c > 1$

Pour des rapports e/c plus élevés que 1, impliquant un large excès d'eau dans la formulation, ou lors d'études menées en suspensions cimentaires, de nombreux hydrates intermédiaires ont été identifiés selon les paramètres de formulation :

- la phase $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ à $e/c = 5$ et $Mg/P = 8$ [106],
- la phosphorösslerite $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ puis la phase $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ à $e/c = 10$ et Mg/P de 4 à 12 [107], ainsi qu'à $e/c = 10$ et $Mg/P = 1$ [65],
- la phosphorösslerite $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$, la newberyite $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ puis la phase $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ à $e/c = 5$ et $Mg/P = 2,7$ (Figure II-1, [108]).

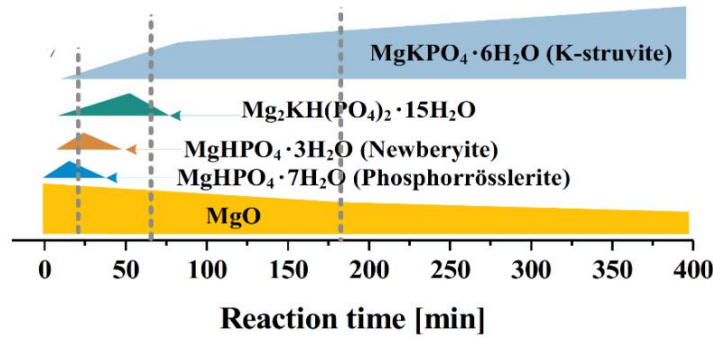


Figure II-1 : évolution des phases minéralogiques identifiées lors de l'hydratation d'une pâte de ciment MKP à $Mg/P = 2,7$, $e/c = 5$ [108].

D'autres hydrates sont susceptibles se former en fin d'hydratation en plus de la K-struvite pour un rapport e/c supérieur à 1, tels que la kovdorskite $Mg_2PO_4(OH) \cdot 3H_2O$, un phosphate de magnésium hydraté formé en petite quantité [65] et la cattite $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ [72].

2.1.2 Rapport $e/c = 1$

A $e/c = 1$ et $Mg/P = 1$ [73], deux phases intermédiaires sont identifiées, identiques à celles détectées dans les suspensions de même rapport stœchiométrique Mg/P : la phosphorrösslerite $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ puis la phase $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$. La K-struvite est le seul hydrate détecté en fin d'hydratation.

2.1.3 Rapport $e/c < 1$

Lors de l'étude d'une pâte de ciment MKP à $e/c = 0,5$ et $Mg/P = 8$, Xu *et al* [106] ont mis en évidence une dissolution rapide du phosphate de potassium et l'absence d'intermédiaire réactionnel (Figure II-2) ; la K-struvite est l'hydrate majoritaire formé lors de la réaction. De la magnésie résiduelle est présente dans l'échantillon après 28 jours d'évolution, ainsi que de la brucite $Mg(OH)_2$ formée par hydratation du MgO . L'excès de magnésie affecte également l'évolution du pH de la pâte cimentaire au cours de l'hydratation : celui-ci augmente jusqu'à une valeur voisine de 11.

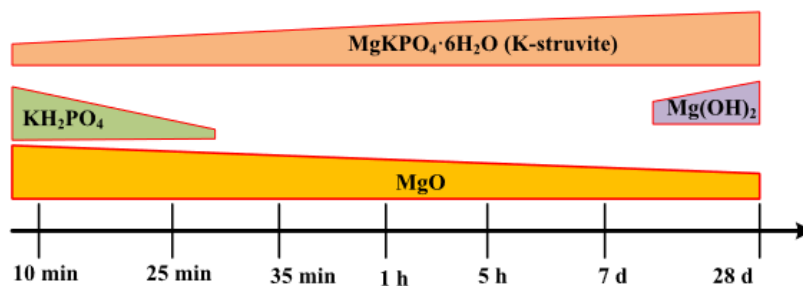


Figure II-2 : évolution des phases minéralogiques identifiées lors de l'hydratation d'une pâte de ciment MKP à $Mg/P = 8$, $e/c = 0,5$ [106].

L'évolution minéralogique de formulations de rapport $Mg/P = 1$ a été étudiée au cours du temps par plusieurs auteurs. A $e/c = 0,2$, Le Rouzic *et al* [109, 110] mettent en évidence la formation transitoire de newberyite $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ au début de l'hydratation lorsque le pH est inférieur à 7 ; au-delà de cette valeur, la newberyite serait déstabilisée. Il est cependant à noter que la newberyite pourrait résulter de la déshydratation de la phosphorrösslerite $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$, phase observée en début de réaction par

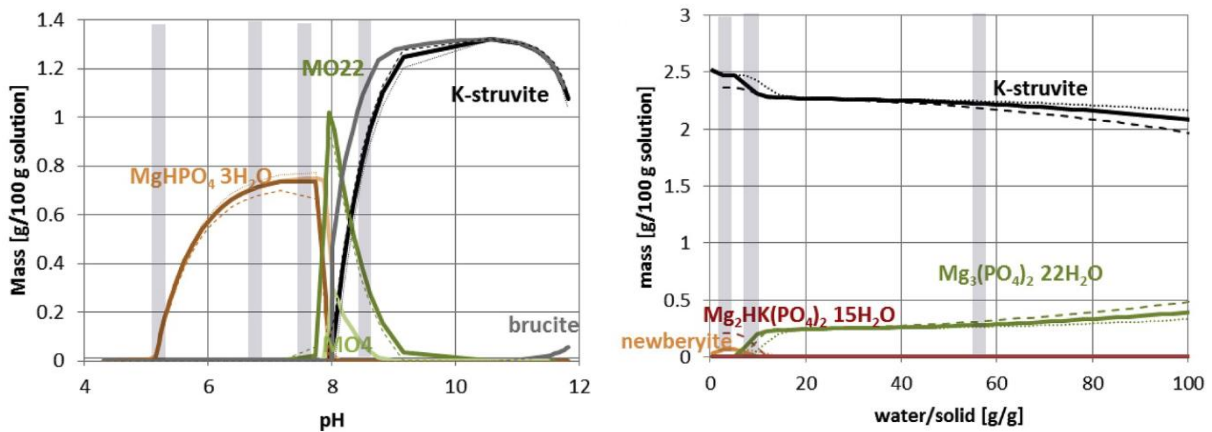
certain auteurs [65]. Pour un rapport $e/c = 0,3$ légèrement supérieur, Viani *et al* [111] ont montré la précipitation d'un composé intermédiaire amorphe, précurseur de la K-struvite, mais sans pouvoir l'identifier. Enfin, à $e/c = 0,56$, Lahalle *et al* [65] ont détecté la phosphorösslerite $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ puis la phase $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$.

2.1.4 Bilan

Les deux paramètres de formulation principaux d'une pâte de ciment MKP (rapports e/c et Mg/P) ont donc un fort effet sur le processus d'hydratation. La formation des hydrates transitoires peut être reliée aux variations de pH de la pâte cimentaire au cours de l'hydratation [80] :

- observation de phosphorösslerite $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ ou de newberyite à $5 < pH < 6,8$,
- observation de la phase $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ à $6,5 < pH < 8,5$,
- observation de la K-struvite $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ dès $pH > 5$, et qui devient majoritaire à $pH > 6,5$.

Ces constatations expérimentales sont complétées par l'étude thermodynamique du système $\{MgO, K_2O, P_2O_5, H_2O\}$ menée par Lothenbach *et al* [112]. Une base de données thermodynamiques incluant les principaux minéraux et espèces dissoutes en solution a d'abord été constituée. Les assemblages minéralogiques stables ont ensuite été déterminés en fonction des rapports e/c et Mg/P à l'aide d'un logiciel de spéciation géochimique. Cette étude valide le rôle majeur du pH dans la stabilisation des différents hydrates (Figure II-3.A).



A) Solution 50 mM Mg, 50 mM phosphate, 100 mM chlorures et concentration croissante de KOH à 20°C

B) Solution $Mg/P = 1$ et rapport e/c croissant à 20°C

Figure II-3 : influence du pH (A) et du rapport e/c (B) sur les phases précipitées dans un système $Mg - K - P - H_2O$; la formation de bobierrite est interdite car sa formation à 20°C est cinétiquement limitée [112].

- A $pH < 7$, la phase thermodynamiquement stable est la newberyite ; la phosphorösslerite observée dans certaines études est un produit métastable. Les phases $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (MO4) et la cattiite $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ (MO22) sont stables à pH intermédiaire ; la K-struvite est la phase stable à $pH > 8$ et à concentration élevée en potassium.

Chapitre II : Composition de la solution porale d'une pâte de ciment phospho-magnésien

- Une augmentation du rapport Mg/P induit une augmentation de pH de la solution cimentaire, et tend donc à favoriser la précipitation de K-struvite au détriment de la newberyite.
- Concernant l'effet du rapport e/c , sa diminution entraîne une augmentation des concentrations ioniques, ce qui stabilise la K-struvite (Figure II-3.B), et à l'inverse déstabilise la cattite.
- Enfin, une augmentation de température dans la gamme 10-90°C provoque la déstabilisation de la cattite $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ en phases moins hydratées comme la bobierrite $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ et $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$; la K-struvite tend à se déshydrater en $MgKPO_4 \cdot H_2O$ au-delà de 40°C.

Dans le cadre de l'hydratation d'un ciment phospho-magnésien, ces résultats permettent une meilleure compréhension des phases observées [80].

- Lors du mélange initial, la dissolution du KH_2PO_4 très soluble est rapide comparée à celle du MgO ; le pH de la solution cimentaire est acide ($pH \sim 4 - 5$) avec un faible rapport Mg/P , la précipitation de newberyite $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ou de phosphorösslerite $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ métastable est favorisée.
- La dissolution progressive du MgO provoque l'augmentation du pH et du rapport Mg/P , stabilisant provisoirement la phase $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ et déstabilisant les phases initiales. L'augmentation continue du pH conduit à la stabilisation de la K-struvite.
- En suspension, l'excès d'eau est favorable à la précipitation de cattite.

2.1.5 Effet de l'acide borique

Le mécanisme à l'origine du retard de la prise du ciment phospho-magnésien par l'acide borique a fait l'objet de plusieurs hypothèses. Les travaux de Lahalle *et al* [65, 72, 73] ont permis d'établir l'absence d'impact de l'acide borique sur le processus de dissolution des réactifs ; l'analyse de la solution porale montre que la stabilisation du magnésium en solution suite à la formation du complexe $MgB(OH)_4^+$ reste marginale. En pâte cimentaire, deux phénomènes ont été identifiés comme pouvant retarder la précipitation des hydrates :

- la précipitation initiale de composés boratés transitoires, tels que la lünebergite $Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$, sous une forme amorphe ou mal cristallisée, qui consomment une partie du bore et du phosphore en solution ; ces composés sont ensuite partiellement déstabilisés à $pH > 6,5$.
- la stabilisation de cations, comme le magnésium et le potassium, par compensation des charges anioniques des polyborates formés dans la solution cimentaire.

Ces deux processus semblent avoir une influence sur l'évolution du pH de la solution porale : celui-ci augmente plus lentement en présence d'acide borique.

2.2 Extraction de la solution porale d'une matrice cimentaire

2.2.1 Caractéristiques de l'eau dans une matrice cimentaire

L'eau présente dans une pâte ou un mortier est présente sous différentes formes après l'hydratation.

L'eau est d'abord destinée à participer aux réactions d'hydratation, c'est-à-dire de formation des phases hydratées. La demande chimique en eau définit la quantité d'eau nécessaire pour une hydratation totale dans les conditions stœchiométriques de cette réaction. L'eau consommée par les réactions d'hydratation est alors constituante des phases hydratées. D'un point de vue microscopique, on distingue l'eau de structure, présente sous forme de groupes hydroxyle $-OH$ comme dans la brucite $Mg(OH)_2$, et l'eau de cristallisation, correspondant à de l'eau moléculaire piégée dans la structure du matériau (par exemple, les molécules d'eau dans les canaux de la phase $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ ou formant les octaèdres $Mg(H_2O)_6^{2+}$ dans la structure de la K-struvite) [80].

L'eau résiduelle, n'ayant pas réagi lors de la réaction d'hydratation, soit que la réaction ne soit pas totale, soit qu'un excès d'eau ait été introduit, est présente dans la porosité de la matrice cimentaire. Une pâte de ciment MKP présente une porosité de l'ordre de 10 à 15% [65], avec une distribution bimodale des pores du nanomètre au micromètre [113]. L'eau dans la porosité est alors soit sous forme d'eau libre, située au centre des pores, les molécules d'eau interagissant uniquement entre elles par des liaisons hydrogène, soit sous forme d'eau adsorbée située à la surface des pores et liée à la surface solide par chimi- ou physisorption.

Ainsi, l'eau présente dans la matrice cimentaire est soit de l'eau libre et facilement évaporable, soit de l'eau liée, ce qui inclut l'eau de cristallisation, l'eau de structure et l'eau adsorbée [80].

2.2.2 Protocoles d'extraction de la solution porale d'une matrice cimentaire

L'étude de la solution porale d'une matrice cimentaire consiste à étudier les propriétés chimiques de l'eau libre contenue dans la porosité de l'échantillon. Il s'agit donc d'extraire l'eau libre de la matrice cimentaire, sans modifier autant que possible la minéralogie des phases hydratées. En effet, certaines phases se déshydratent facilement, ce qui provoque l'extraction d'une partie de l'eau liée dans la matrice, et modifie les caractéristiques de l'échantillon aqueux récupéré. Cet échantillon est ensuite caractérisé principalement par mesure du pH et des concentrations ioniques.

Plusieurs méthodes expérimentales sont rapportées dans la littérature pour réaliser l'étape d'extraction de la solution. Alonso *et al* [114] ont mené une étude approfondie de ces protocoles dans le but de déterminer le pH de la solution interstitielle de matériaux cimentaires riches en composés pouzzolaniques et qualifiés de bas pH. Dans le cas de colis de déchets radioactifs, l'ANDRA a également défini dans une épreuve technique (E.T. 065 [115]) des protocoles d'extraction de la solution interstitielle afin de caractériser sa composition chimique et son agressivité vis-à-vis de l'enveloppe du colis. Les méthodes rapportées sont les suivantes :

- extraction du fluide poral ("Pore fluid expression") [114, 115] : extraction de la solution par pressage d'un échantillon dans un équipement sous haute pression, puis mesure du pH.
- resaturation en eau puis extraction [115] : dans le cas où la méthode par extraction ne fonctionne pas (pas de solution récupérée), l'échantillon cimentaire est placé sous vide puis sous eau afin de saturer en eau sa porosité ouverte. La solution porale est ensuite extraite par pressage de manière identique au protocole précédent.

- lixiviation ex-situ [114] : l'échantillon est broyé puis mis en suspension dans de l'eau déionisée ; après agitation, le pH de la suspension ou de la solution filtrée est mesuré.
- lixiviation in-situ [114] : ajout d'eau dans de petites cavités créées sur l'échantillon, puis mesure du pH de la solution dans ces cavités après un certain temps d'évolution.

Des méthodes par percolation ou mettant en œuvre des capteurs de pH intégrés dans la matrice sont également rapportées [114], mais elles sont inadaptées à l'établissement des concentrations ioniques de la solution porale.

La lixiviation in-situ a l'avantage de réduire les effets de dilution de la lixiviation ex-situ [114], mais nécessite un temps de préparation important (deux semaines ou plus). Les deux autres méthodes ont été sélectionnées et testées dans cette étude, permettant d'établir des protocoles améliorés et éprouvés.

L'extraction du fluide poral est la méthode de référence, aboutissant à des valeurs fidèles de pH [114] et de composition chimique des solutions porales [115]. Elle consiste à concasser le matériau cimentaire en morceaux de l'ordre de 5 mm, puis à le presser dans un appareil présenté en Figure II-4, mis au point initialement par Barneyback *et al* [116] ; la pression maximale appliquée est de l'ordre de 400-500 MPa pour une pâte cimentaire, et jusqu'à 650 MPa pour un béton. L'effet de cette pression appliquée fait l'objet de discussions ; la solution extraite pourrait en effet ne pas être représentative de la solution porale réelle, la pression pouvant augmenter la solubilité de certaines phases minérales [117]. Cependant, une étude menée par Lothenbach *et al* [118] a conclu à l'absence d'effet significatif de la pression jusqu'à 250 MPa, sur la solution extraite d'une pâte de ciment Portland.

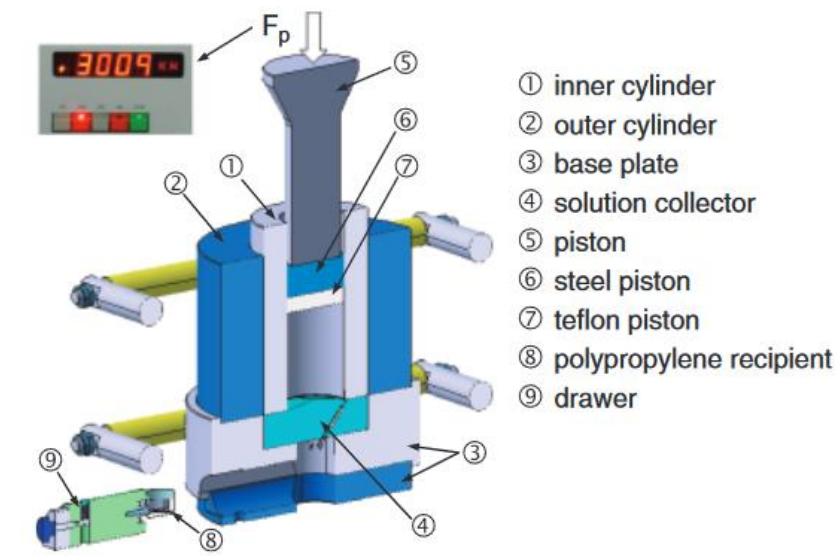


Figure II-4 : schéma du moule de pressage utilisé pour le protocole d'extraction de la solution porale d'un échantillon cimentaire [119].

Dans le cas où la méthode par extraction du fluide poral est un échec, c'est-à-dire quand aucune solution exsudée n'est récupérée lors du pressage, la méthode par resaturation en eau est utilisée [115]. Celle-ci consiste à resaturer en eau la porosité ouverte du matériau préliminairement à l'extraction. L'échantillon cimentaire, sous forme de bloc, est placé sous vide à 25 mbars pendant 4 heures dans un dessiccateur, puis noyé dans de l'eau déminéralisée. Le dessiccateur est maintenu sous vide pendant 24 heures environ. L'échantillon est ensuite récupéré, puis la solution porale est extraite par le protocole d'extraction du fluide poral présenté ci-dessus.

La lixiviation ex-situ est identifiée comme méthode de routine pour la mesure du pH de la solution porale [114]. Le matériau est broyé manuellement ou mécaniquement jusqu'à obtenir une poudre de granulométrie d'environ 80 μm ; la poudre est mélangée vigoureusement pendant 5 minutes à de l'eau déionisée et décarbonatée dans un rapport eau/solide de 1. Le pH est mesuré directement dans la suspension ou après filtration. Cette méthode permet l'obtention d'une juste valeur du pH de la solution porale dans le cas de pâtes de ciments « bas pH » pour lesquelles le pH de la solution interstitielle est gouverné par l'équilibre de dissolution des silicates de calcium hydratés ; elle a l'avantage d'être rapide, simple et réalisable avec du matériel classique de laboratoire. En revanche, elle conduit à une sous-estimation du pH dans le cas d'une pâte de ciment Portland en raison d'une dilution des alcalins (dans les conditions étudiées, la limite de solubilité de Na_2O et K_2O n'est pas atteinte, au contraire de celle des silicates de calcium hydratés).

2.3 Composition de la solution porale d'un mortier de ciment MKP

Peu d'éléments sont disponibles sur la composition de la solution porale d'un mortier phospho-magnésien. En effet, la réaction de formation de la K-struvite consomme beaucoup d'eau (5 moles d'eau par mole de MgO et de KH_2PO_4), la demande chimique en eau correspondant à $e/c = 0,51$. En conséquence, le volume d'eau libre dans les pores de la matrice est fortement réduit au cours de l'hydratation. Pour une formulation avec une quantité stœchiométrique d'eau ($e/c = 0,51$), une hydratation totale impliquerait qu'il n'y ait plus d'eau libre dans la porosité. Dans la pratique, l'hydratation ralentit fortement lorsque l'hygrométrie interne devient inférieure à 95% [120, 121] et finit par stopper en deçà d'une hygrométrie seuil (proche de 80% pour le ciment Portland). Néanmoins, même si l'eau n'est pas totalement consommée, son volume résiduel est faible et il est difficile de l'extraire dans ces conditions de formulation. Par ailleurs, la majeure partie des travaux réalisés concerne des liants de rapport Mg/P supérieur à 1 ou de rapport e/c supérieur à 0,51, ce qui modifie évidemment la composition de la solution porale (assemblage minéralogique, pH et concentrations ioniques).

La plupart des études porte sur des formulations de ciment MKP contenant plus d'eau que la formulation d'intérêt pour ce travail. Il s'agit d'une part d'études sur suspensions cimentaires, permettant un prélèvement facile de la solution par filtration de la suspension. Lahalle *et al* [72] ont étudié une suspension cimentaire $\text{MgO} - \text{KH}_2\text{PO}_4$ à $e/c = 100$ et $\text{Mg}/\text{P} = 1$, avec des concentrations croissantes en $\text{B}(\text{OH})_3$. A $\text{B}(\text{OH})_3/c = 2,6\%$, après 30 heures, le pH est autour de 9,5 et les concentrations sont les suivantes : $[\text{Mg}] \sim 1 \text{ mmol/L}$, $[\text{K}] \sim 25 \text{ mmol/L}$, $[\text{P}] \sim 8 \text{ mmol/L}$ (Tableau II-1 ligne n°1). De plus, tout l'acide borique introduit initialement reste dissous en solution au cours de l'hydratation. Xu *et al* [108] (Tableau II-1 n°2) ont également suivi la composition de suspensions cimentaires à $e/c = 5$ et $\text{Mg}/\text{P} = 2,7$ sans retardateur de prise. Le pH atteint une valeur élevée, proche de 11,5 après 24 h d'hydratation, et liée à la sur-stœchiométrie en magnésie. Les concentrations de Mg, K et P mesurées décroissent au cours de l'hydratation. Les concentrations de potassium et phosphore sont respectivement de 97 et 51 mmol/L après 3 heures d'évolution, tandis que la concentration en magnésium est inférieure à la limite de quantification. L'hydratation n'est cependant pas terminée à l'instant où est réalisée cette mesure, qui ne représente donc pas l'état d'équilibre du système.

Des études en pâte cimentaire ont également permis d'apporter des informations sur la solution porale pour des rapports Mg/P élevés. Xu *et al* [106] (Tableau II-1 n°3) ont extrait par pressage dans un moule en acier à 530 MPa [122] la solution d'une pâte à $e/c = 0,5$ et $\text{Mg}/\text{P} = 8$. A 10 minutes, les concentrations en phosphate et potassium sont plus élevées que la limite de solubilité du KH_2PO_4 ; les concentrations décroissent ensuite rapidement, celle de Mg devenant inférieure à la limite de détection. Dans une étude relativement proche ($e/c = 0,22$, $\text{Mg}/\text{P} = 7$, borax ajouté comme retardateur, pressage à 400 MPa), Wang *et al* [123, 124] obtiennent également à courte échéance d'hydratation (1 jour) une concentration en phosphates très élevée ($\sim 10^5 \text{ ppm}$, soit $\sim 1 \text{ mol/L}$).

Chapitre II : Composition de la solution porale d'une pâte de ciment phospho-magnésien

Concernant l'étude de pâtes à un rapport stœchiométrique $Mg/P = 1$, Lahalle et al [73] (Tableau II-1 n°4) ont extrait à l'aide d'une presse manuelle (pressage à 34 MPa) la solution porale d'une pâte de ciment à $e/c = 1$ contenant des quantités croissantes d'acide borique. L'évolution, au cours de l'hydratation, de la composition de la solution porale pour la formulation avec un rapport massique $H_3BO_3/c = 2,6\%$ est étudiée. Toutes les concentrations se stabilisent après 20h d'hydratation ; le pH est autour de 7,8 et les concentrations des quatre principaux éléments sont les suivantes : $[K] \sim 1500\text{ mmol/L}$, $[P] \sim 800\text{ mmol/L}$, $[B] \sim 650\text{ mmol/L}$ et $[Mg] < 50\text{ mmol/L}$.

Tableau II-1 : revue des données relatives à la composition de la solution porale d'une pâte de ciment MKP.

Référence	e/c	$\frac{Mg}{P}$	$\frac{B(OH)_3}{c}$	Tps	Protocole	pH	Concentration (mmol/L)				$\frac{[K]}{[P]}$
							[K]	[P]	[B]	[Mg]	
Lahalle [72]	100	1	2,6%	30 h	Filtration	9,5	25	8	4,2	1	3,1
Xu [108]	5	2,7	0	3 h	Filtration	10,6	97	51	X	< LD	1,9
Xu [106]	0,5	8	0	28 j	Pressage	12,8	354	104	X	< LD	3,4
Lahalle [73]	1	1	2,6%	31 h	Pressage	7,8	1500	800	650	50	1,9
Lahalle [125]	0,56	1	1,5%	28 j	Pressage	7,8	1419	648	186	7	2,2
Lahalle [125]	0,56	1	1,5%	6 mois	Pressage	8,1	1108	445	87	3,9	2,5
Perona [91]	0,51	1	2%	7 j	Lixiviation	6,8	399	212	19	2,7	1,9

Toujours à $Mg/P = 1$, une étude similaire du même auteur (Lahalle *et al* [125], Tableau II-1 n°5&6) s'est intéressé à une pâte de ciment MKP à $e/c = 0,56$, $B(OH)_3/c = 1,5\%$ et des cendres volantes dans un rapport $CV/c = 1$. Aux échéances de 28 jours et 6 mois, la solution porale est extraite par pressage à 530 MPa ; la composition des solutions porales est établie par ICP. A 28 jours d'hydratation, les concentrations en K et P sont très élevées mais du même ordre de grandeur que celles précédemment rapportées à $e/c = 1$ à 40 heures [73] : $[K] = 1419\text{ mmol/L}$ et $[P] = 648\text{ mmol/L}$. La concentration de bore en solution est plus réduite, avec $[B] = 186\text{ mmol/L}$. Très peu de magnésium subsiste en solution. L'ajout de cendres volantes se traduit par une quantité importante de sulfates ($[SO_4^{2-}] = 158\text{ mmol/L}$) et de sodium ($[Na^+] = 25\text{ mmol/L}$) en solution. Les concentrations en K, P, Mg et B diminuent à l'échéance de 6 mois, ce qui témoigne de la poursuite de la formation d'hydrates phosphatés (K-struvite, ainsi que borophosphates...).

Enfin, concernant la formulation d'intérêt pour cette étude ($Mg/P = 1$, $e/c = 0,51$, $H_3BO_3/c = 2\%$, $CV/c = 1$, $s/c = 1$), Bouhier *et al* [35] a réalisé des mesures de suivi du pH de la solution interstitielle par un protocole de broyage, mise en suspension dans de l'eau déionisée (rapport massique $eau/mortier = 1$) puis agitation. Le pH de ce mortier augmente rapidement de 5,6 à 8,4 au cours de l'hydratation. Concernant la composition de la solution porale, Perona *et al* [91] l'ont extrait à 7 jours d'hydratation par lixiviation ; les résultats (converties en mmol/L) montrent des concentrations plus faibles que celles obtenues par pressage par Lahalle *et al*, avec $[K] = 399\text{ mmol/L}$, $[P] = 212\text{ mmol/L}$ et $[B] = 19\text{ mmol/L}$.

- L'effet du rapport e/c sur les concentrations ioniques est important, ce qui semble indiquer que la composition de la solution n'est pas simplement gouvernée par les équilibres de dissolution des phases présentes.
- Dans toutes les formulations étudiées, la concentration en magnésium est très inférieure à celle des concentrations en potassium et phosphore et le rapport $[K]/[P]$ est compris entre 2 et 3.
- A $Mg/P = 1$ et $e/c < 1$, seules deux mesures de la composition de la solution sont rapportées et aucune concentration ionique en solution n'est disponible lorsque le rapport e/c est fixé à 0,51.

2.4 Objectifs et démarche expérimentale

Ce chapitre a pour objectif de déterminer l'évolution au cours de l'hydratation de la composition de la solution porale d'un mortier phospho-magnésien d'intérêt pour l'inertage de déchets radioactifs dont les paramètres de formulation ont été précédemment introduits ($Mg/P = 1$, $e/c = 0,51$, $B(OH)_3/c = 2\%$, $CV/c = 1$, $s/c = 1$). Pour compléter les données parcellaires disponibles dans la littérature, la démarche expérimentale suivante est mise en œuvre :

- 1) comparaison de plusieurs protocoles d'extraction et sélection du mode opératoire le plus adapté en fonction des paramètres de formulation,
- 2) détermination expérimentale de l'évolution de la composition de la solution porale et de la minéralogie du solide en fonction des paramètres de formulation et de l'échéance d'hydratation,
- 3) comparaison des compositions de solution porale obtenues aux compositions attendues à l'équilibre thermodynamique avec les assemblages minéralogiques précédemment déterminés,
- 4) établissement de la composition de la solution porale à $e/c = 0,51$ après 28 jours d'hydratation, expérimentalement et par simulation thermodynamique, et reproduction de la solution.

3 Matériels et méthodes

3.1 Préparation de pâtes de ciment phospho-magnésien

3.1.1 Matières premières

La liste des matières premières utilisées dans cette étude est présentée Tableau II-2.

Tableau II-2 : références des matières premières utilisées dans la formulation du mortier MKP.

Composant	Caractéristiques	Fournisseur
MgO	Hard-burnt, pureté >97%	MagChem 10 CR de Martin Marietta Magnesia Specialties
KH_2PO_4	Pureté >99%	Krista MKP de Yara France
$B(OH)_3$	Pureté 99,5%,	Acide borique ACS de VWR Chemicals
Cendres volantes	Classe F	Centrale à charbon de Cordemais, 2013
Sable	Sable siliceux de type quartzique	MI 0,1/1,2 MIOS de Sibelco France
Eau	Eau déminéralisée	

La magnésie utilisée est du type « hard-burnt » (calcination à 1300-1400°C) ; sa composition est donnée Tableau II-3. Elle possède une distribution granulométrique monomodale avec les caractéristiques suivantes : $d_{10} = 4,8 \mu m$, $d_{50} = 18,9 \mu m$, $d_{90} = 45,6 \mu m$ (Figure II-5). Sa surface spécifique, déterminée par adsorption d'azote (méthode BET), est de $0,9 m^2/g$. Le dihydrogénophosphate de potassium utilisé est un engrais agricole fourni par Yara France.

Tableau II-3 : composition chimique de la magnésie MgO ; LOI = loss on ignition.

Oxyde	MgO	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cl	SO_3	LOI
%mas	98,3	0,90	0,40	0,20	0,10	0,01	0,01	0,25

Les cendres volantes sont à faible teneur en CaO (classe F) ; leur composition est donnée dans le Tableau II-4. La perte au feu est de $3,56\%_{mas}$ et la surface spécifique de $2,2 m^2/g$. La distribution granulométrique est poly disperse et assez étendue, avec $d_{10} = 2,8 \mu m$, $d_{50} = 24,2 \mu m$, $d_{90} = 123,0 \mu m$. Enfin un sable siliceux ($99,3\%_{mas} SiO_2$) de type quartzique est ajouté pour la formulation des mortiers ; les grains sphériques ont une distribution granulaire entre 0,1 et 1,2 mm avec un diamètre médian d_{50} de $483 \mu m$.

Tableau II-4 : composition chimique des cendres volantes Cordemais 2013.

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	K_2O	TiO_2	Na_2O	P_2O_5	SrO	SO_3	MnO
%mas	50,30	25,75	6,58	5,92	2,15	1,53	1,36	0,78	0,67	0,27	0,80	0,08

L'acide borique utilisé comme retardateur est de pureté 99,5%. Enfin, l'eau ajoutée lors du gâchage est de l'eau déminéralisée.

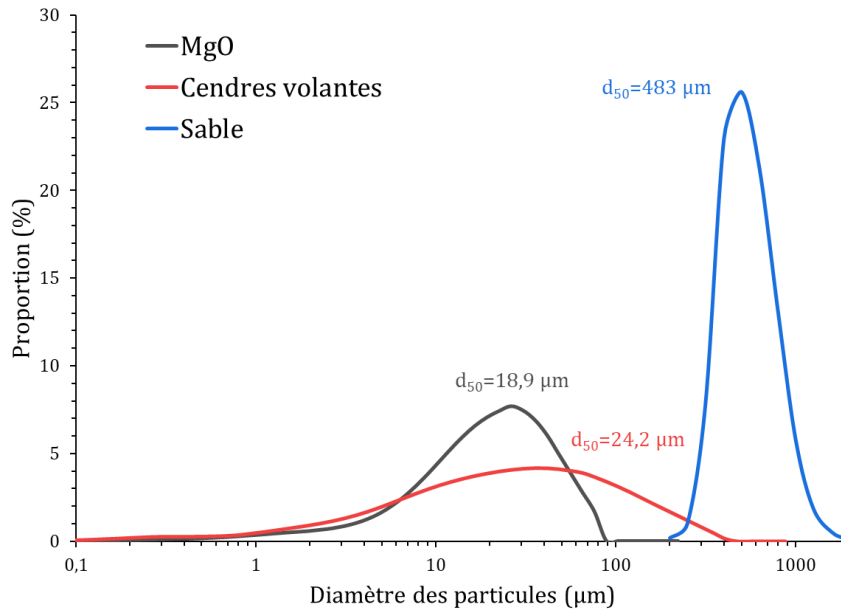


Figure II-5 : distribution granulométrique des matières premières utilisées.

3.1.2 Gâchage des matériaux et stockage des échantillons

Les échantillons cimentaires sont préparés à une échelle laboratoire (jusqu'à 3 L).

L'acide borique est préalablement pesé puis dissous dans l'eau de gâchage. Cette solution est mélangée pendant 15 minutes sous forte agitation magnétique. Les poudres (MgO , KH_2PO_4 , cendres volantes, sable si nécessaire) sont pesées puis versées dans un bol de malaxeur normalisé (respectant la norme NF EN 196-1). Elles sont mélangées à sec pendant 2 minutes à faible vitesse ; la solution eau + acide borique est alors ajoutée, et le matériau est mélangé pendant 3 minutes, toujours à vitesse lente.

Les échantillons de pâte ou mortier sont alors coulés dans des pots en plastique PET d'une contenance de 100 mL et fermés hermétiquement. Ils sont ensuite conservés à l'abri de la dessiccation à 25°C jusqu'à leur échéance de caractérisation.

3.1.3 Formulation de la pâte de ciment

Toutes les formulations utilisées respectent les caractéristiques suivantes :

- Rapport molaire $Mg/P = 1$ correspondant à la stœchiométrie de la réaction de formation de la K-struvite,
- Rapport massique $CV/c = 1$: tous les échantillons contiennent des cendres volantes en tant que matériau cimentaire additionnel,
- Rapport massique $s/c = 0$: tous les échantillons sont des pâtes cimentaires,
- Rapport massique $B(OH)_3/c = 2\%$ comme retardateur de prise.

Le Tableau II-5 présente la formulation d'une pâte de ciment MKP à $e/c = 0,51$ pour un volume d'environ 1 L.

Tableau II-5 : composition d'une pâte de ciment MKP pour un volume d'environ 1 L ($Mg/P = 1$, $e/c = 0,51$, $CV/c = 1$, $B(OH)_3/c = 2\%$).

Composant	Masse (g)	Quantité (mol)
MgO	167,8	4,16
KH_2PO_4	566,5	4,16
$B(OH)_3$	14,7	0,238
Cendres volantes	734,3	-
Eau	374,5	20,8

Il a été choisi de réaliser cette étude de la composition de la solution porale de la pâte de ciment MKP sur une pâte cimentaire contenant des cendres volantes, mais sans sable. En effet, le sable est composé de silice SiO_2 cristallisée sous forme de quartz ; c'est un matériau de remplissage chimiquement inerte [126, 127]. L'addition de sable a un impact sur certaines propriétés du matériau à l'état frais (rhéologie, dégagement de chaleur) et à l'état durci (résistance mécanique, retrait), mais il n'affecte pas la nature des phases hydratées formées. De plus, il ne modifie ni le pH ni les concentrations ioniques de la solution porale (pas de phases solubles). Aussi, il peut être considéré que l'absence de sable ne modifie pas la solution interstitielle de la pâte de ciment MKP. En revanche, l'extraction de la solution est plus facile sur pâte que sur mortier [114]. Concernant les cendres volantes, leur réactivité et leur influence sur l'hydratation des matrices cimentaires MKP sont toujours discutées [79, 128]. De plus, il est clairement rapporté dans la littérature la présence de phases solubles dans les cendres volantes, que ce soit des phases composantes principales ou des impuretés [129, 130], qui relâchent des éléments en solution. Il est donc nécessaire de conserver les cendres volantes dans la pâte cimentaire considérée pour cette étude de la solution porale.

Le rapport massique eau sur ciment varie selon les échantillons de $e/c = 0,51$ (stœchiométrie) à $e/c = 1$. Le rapport $e/c = 0,51$ est la valeur de la formulation d'intérêt pour notre étude ; les formulations avec plus d'eau ont été réalisées pour faciliter l'extraction de la solution porale, et étudier l'effet du rapport e/c sur la composition de la solution porale. Le Tableau II-6 présente les formulations de pâte de ciment MKP préparées pour cette étude.

Tableau II-6 : rapport e/c des pâtes de ciment MKP étudiées.

Rapport e/c						
0,51	0,53	0,54	0,56	0,6	0,7	1

Plusieurs gâchées sont effectuées avec une même formulation au fur et à mesure de cette étude pour préparer tous les échantillons. Afin de vérifier que cela n'influence pas les propriétés de l'échantillon, ce paramètre « gâchée » sera considéré dans l'analyse statistique.

3.2 Protocoles d'extraction de la solution porale

La solution interstitielle contenue dans les pores de la matrice cimentaire est extraite à différentes échéances d'hydratation : principalement 7 j, 28 j et 160 j. 28 jours est considéré comme l'échéance de référence pour l'étude des propriétés du matériau cimentaire durci, par exemple la résistance mécanique (norme ASTM C39) ; dans le cas du ciment MKP en particulier, Farcy *et al* [80] a montré que la fraction d'eau liée dans un mortier de composition proche de celle étudiée dans ce travail ($Mg/P = 1$, $e/c = 0,51$, $CV/c = 0,8$, $B(OH)_3/c = 4\%$) n'évolue que très faiblement après 28 j. Les autres échéances

de caractérisation ont pour objectif de définir la composition de la solution porale dès que le processus de solidification du matériau est assez avancé (7 jours), et à plus longue échéance (160 jours) au cas où d'autres processus d'évolution auraient lieu. Enfin, des échéances plus courtes (1, 2, 5 jours) et intermédiaire (80 jours) peuvent permettre de compléter les observations.

L'extraction de la solution est réalisée selon trois protocoles expérimentaux différents (Figure II-6).

- 1) L'extraction par pressage consiste à concasser la pâte de ciment puis à la presser, et à récupérer le liquide.
- 2) Lors de l'extraction par resaturation, l'échantillon de pâte cimentaire est placé sous vide, puis immergé dans de l'eau ultrapure afin de saturer en eau la porosité ouverte. Après un temps d'attente de 24 h environ, l'échantillon est ensuite concassé et pressé, et le liquide récupéré.
- 3) Lors de l'extraction par lixiviation, la pâte cimentaire est broyée en poudre, puis mélangée avec de l'eau ultrapure. La solution aqueuse est récupérée par filtration et analysée.

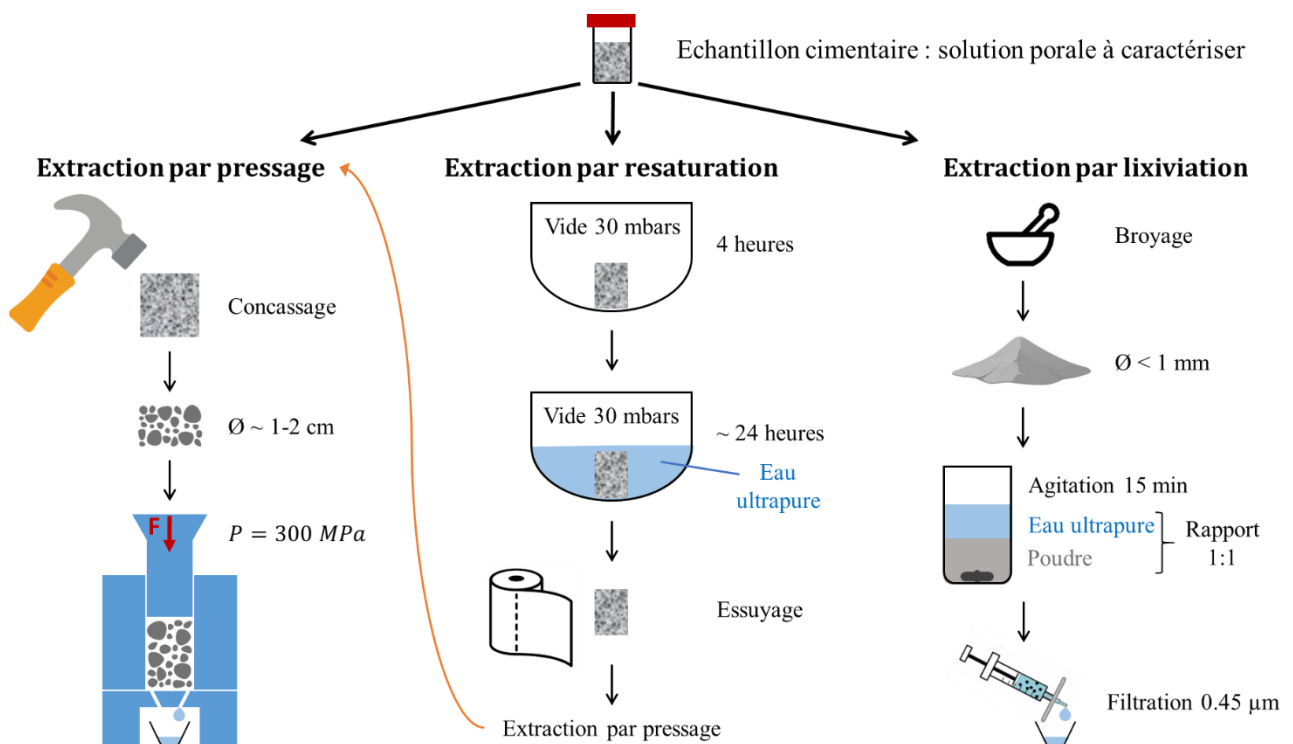


Figure II-6 : protocoles d'extraction de la solution porale d'un échantillon cimentaire utilisés dans cette étude.

3.2.1 Extraction par pressage

L'extraction par pressage correspond au protocole d'extraction du fluide poral présenté au § 2.2. Le bloc de ciment est sorti du pot hermétique dans lequel il a été conservé, et il est concassé au marteau en fragments centimétriques. Les morceaux sont introduits dans un moule d'extraction en acier, puis une pression importante est appliquée et le liquide s'écoulant est collecté. Selon les échantillons, deux appareils de pressage sont utilisés, qui diffèrent par la quantité de matrice cimentaire pressée.

- Pour les échantillons à e/c élevé et au jeune âge ($e/c = 1$ à toutes les échéances et $e/c = 0,7$ jusqu'à 7 jours d'hydratation), une presse manuelle Retsch PP25 est utilisée (Figure II-7 gauche). Environ 20 g / 10 mL de pâte de ciment sont broyés jusqu'à avoir des morceaux de taille centimétrique, puis introduits dans un moule en acier de diamètre 28,7 mm, lubrifié avec un lubrifiant WD40 sec au PTFE. Une pression de 300 MPa (équivalente à un poids de 20 tonnes) est appliquée pendant 30 secondes, le liquide est recueilli dans une coupelle de pesée placée sous le moule. Le volume de l'échantillon est d'environ 1 à 10 mL à chaque extraction.
- Pour tous les autres échantillons, à plus faible e/c et/ou à un stade d'hydratation plus avancé, une presse hydraulique 3R RP3000 est utilisée (Figure II-7 droite), permettant de travailler sur une plus grande quantité de matériau. Environ 200g / 100 mL de matériau sont broyés jusqu'à avoir des morceaux de taille centimétrique, puis introduits dans un moule en acier sur le modèle de celui décrit par Cyr *et al* [119]. La partie basse du moule est un disque plein, creusé de 3 tubes de collecte du liquide extrait, et comportant un pot en polypropylène récupérant ce liquide. La partie haute du moule consiste en un cylindre creux (\varnothing 60mm), qui est lubrifié avec un lubrifiant WD40 sec au PTFE et à l'intérieur duquel est versé l'échantillon broyé ; par-dessus sont ajoutés un piston en téflon et un piston en acier. La pression est augmentée à un rythme de 0,6 MPa/s jusqu'à atteindre 275 à 300 MPa, cette pression maximale étant maintenue 3 minutes. Le pot contenant l'échantillon est ensuite récupéré ; le volume de solution extraite est très variable, allant de la centaine de μ L pour les échantillons contenant le moins d'eau jusqu'à 5 mL. Par exemple, à $e/c = 0,54$ et 28 jours d'hydratation, le volume de solution extraite est de $V \sim 250\mu$ L.

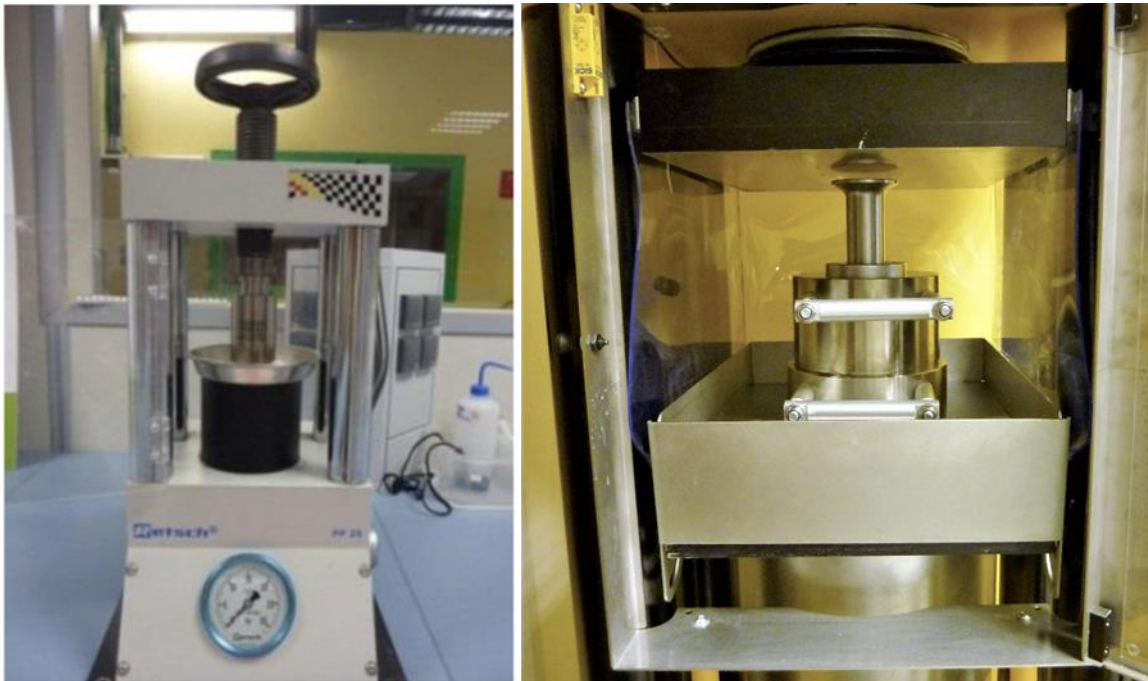


Figure II-7 : presse et moule utilisés pour l'extraction par pressage manuel (gauche) et pressage mécanique (droite).

3.2.2 Extraction par resaturation

L'extraction par resaturation est le protocole défini par l'ANDRA [115] dans le cas où l'extraction par pressage ne permet pas l'obtention d'un échantillon. Le matériau est sorti du pot hermétique et mis sous vide léger à 30 mbars pendant 4 heures dans une chambre à vide ; de l'eau ultrapure (résistivité $>$

18,2 $M\Omega \cdot cm$) est introduite dans la chambre jusqu'à submerger intégralement le bloc de ciment (environ 1 cm d'eau au-dessus du bloc). Le vide est maintenu dans la chambre pendant 20 à 24 heures afin que l'eau remplisse la porosité du bloc. Celui-ci est ensuite sorti de l'eau et sa surface est tamponnée au papier absorbant afin de ne garder que l'eau contenue dans les pores. La solution est ensuite extraite selon le protocole d'extraction par pressage décrit ci-dessus ; le volume de l'échantillon liquide récupéré est là aussi variable (de 250 μL à 5 mL).

Cette méthode nécessite de faire l'hypothèse que la solution porale présente dans la matrice cimentaire est à l'équilibre thermodynamique avec l'assemblage minéralogique de la matrice cimentaire. L'objectif de cette méthode est en effet que l'eau venant saturer la porosité ouverte de la matrice cimentaire s'équilibre avec la matrice, avant d'être extraite. Cependant, cela n'est pas garanti, par exemple si l'équilibre est cinétiquement lent à s'établir ou si les phases se dissolvant sont très solubles si bien que la limite de solubilité ne peut être atteinte. L'ajout d'eau peut également modifier la minéralogie de la matrice par suite d'une lixiviation ou d'une reprise d'hydratation. Il s'agit donc d'une technique comportant potentiellement de nombreux biais.

Les éléments présents en solution dans la porosité du matériau peuvent également être dilués par l'eau ajoutée lors de l'étape de resaturation. En effet, dans le protocole d'origine, le bloc cimentaire est immergé dans une grande quantité d'eau, environ 1 litre (Figure II-8 gauche). Afin d'étudier ce phénomène, une « version 2 » du protocole a été mise en œuvre ; elle consiste à laisser le bloc cimentaire dans son pot en plastique PET, couvercle retiré. 16 mL d'eau ultrapure sont ajoutés à l'aide d'un tuyau sur le dessus du pot (Figure II-8 droite). Ce volume d'eau est calculé en considérant une porosité ouverte à l'eau de l'ordre de 16% pour la pâte de ciment MKP [65, 131]. Ce protocole a été mis en œuvre sous air, sans tirage au vide de l'échantillon avant l'ajout de l'eau ultrapure, ce qui permet de raccourcir de manière importante la durée d'expérimentation. Les deux protocoles seront comparés afin d'établir l'influence de la réduction de la quantité d'eau et de l'absence de tirage au vide.

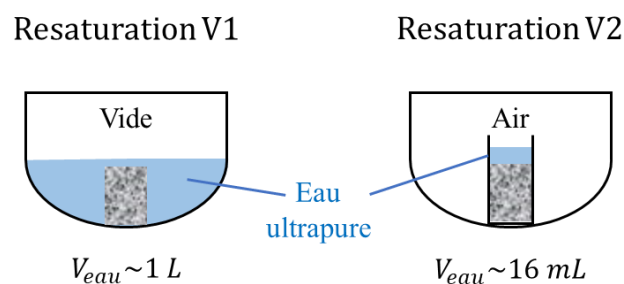


Figure II-8 : étude de deux versions du protocole d'extraction de la solution porale par resaturation en eau.

3.2.3 Extraction par lixiviation

L'extraction par lixiviation, aussi appelée lixiviation ex-situ [114], est une méthode de routine pour la mesure de pH de la solution interstitielles de ciments bas pH. Environ 20 g de pâte cimentaire est broyée en poudre fine dans un mortier, jusqu'à atteindre des grains inférieurs au millimètre. Puis cette poudre est mélangée avec de l'eau ultrapure (résistivité $> 18,2 M\Omega \cdot cm$) dans un rapport massique 1/1 (10 g de poudre pour 10 g d'eau). La solution aqueuse est agitée fortement à l'aide d'un barreau aimanté pendant 15 minutes, puis décantée pendant 5 minutes. Elle est ensuite versée dans une seringue et filtrée à 0,45 μm ; un peu moins de 10 mL de solution sont récupérés.

3.2.4 Bilan des extractions de solution porales réalisées

Le Tableau II-7 présente le nombre d'échantillons de solutions porales de pâtes de ciment MKP extraits lors de cette étude, selon les trois paramètres étudiés : le rapport e/c , l'échéance d'hydratation et le protocole d'extraction. Les échéances de 1 à 5 jours ont été étudiées uniquement pour le rapport $e/c = 1$ pour lequel l'extraction est la plus facile à réaliser. Les 3 protocoles d'extraction ont été mis en œuvre sur des pâtes de rapport $e/c = 0,56$ âgées de 28j dans le but d'être comparés. Pour les autres échantillons, l'extraction par pressage est réalisée lorsque le rapport e/c est supérieur ou égal à 0,54. Pour des rapports inférieurs, l'extraction par pressage est un échec (pas d'échantillon récupéré) et le protocole par resaturation est utilisé. Le Tableau II-8 présente les volumes approximatifs de solution porale extraits selon le protocole et la formulation de l'échantillon cimentaire.

Tableau II-7 : nombre d'échantillons de solution porale de pâte de ciment MKP extraits en fonction du rapport e/c , de l'échéance d'hydratation et du protocole.

Echéance		1j	2j	5j	7j	28j	80j	160j	Protocole d'extraction
e/c	0,51				1	2	1	1	lixiviation resaturation V1 pressage
	0,53					1			
	0,54					1			
	0,56					6 ; 7 ; 9			
	0,6				1	1		1	
	0,7				1	1		1	
	1	1	1	1	1	1		1	

Tableau II-8 : volume de solution porale de pâte de ciment MKP extrait en fonction du rapport e/c , de l'échéance d'hydratation et du protocole.

échéance		1j	2j	5j	7j	28j	80j	160j	Protocole d'extraction
e/c	0,51				150 μ L	250 μ L	250 μ L	2 mL	lixiviation resaturation V1 pressage
	0,53					1 mL ; 0 μ L			
	0,54					250 μ L			
	0,56				250 μ L	10 mL ; 5 mL ; 250 μ L	0 μ L	5 mL	
	0,6				1,5 mL	1 mL		1 mL	
	0,7				2 mL	2 mL		3 mL	
	1	> 5 mL	> 5 mL	> 5 mL	> 5 mL	> 5 mL	> 5 mL	> 5 mL	

3.3 Analyse de la composition de la solution

Les solutions extraites selon les trois protocoles sont analysées de la même façon. Deux analyses sont effectuées : la mesure du pH puis l'analyse de la composition chimique, cette dernière étant effectuée par ICP-AES après dilution de l'échantillon. En effet, les solutions extraites sont trop concentrées pour être analysées telles quelles en ICP ; de plus, la dilution effectuée dans de l'acide nitrique permet également de conserver les échantillons sans risque de carbonatation par l'air, ou de précipitation de phases hydratées dans le cas d'une solution sursaturée. Il est également nécessaire de filtrer les solutions pour éliminer les particules solides présentes en suspension.

Les éléments à doser dans les solutions porales de ciment MKP sont les suivants :

- Mg, K et P comme constituants des réactifs et de l'hydrate majoritaire, la K-struvite,
- le bore B présent en tant que retardateur de prise,
- des éléments provenant des cendres volantes ou d'impuretés présentes dans les réactifs : principalement S, Na, Si, mais également Ca, Al et Fe.

Deux groupes sont constitués, l'un avec les éléments dits « principaux » dont les concentrations rapportées dans la littérature sont importantes (K, P, B), et le deuxième avec les éléments secondaires (S, Na, Mg, Si, Ca, Al, Fe).

La filtration est réalisée à l'aide d'une seringue en plastique PP et d'un filtre 0,45 µm (préfiltre en microfibre de verre, membrane en Téflon).

Le pH de la solution est mesuré rapidement après extraction en utilisant une micro-électrode de pH (Mettler Toledo InLab® Micro) qui permet de réaliser la mesure même sur de très petits volumes (quelques centaines de microlitres). Pour quelques échantillons de volume trop réduit, la mesure du pH n'a pas pu être effectuée.

Une solution d'acide nitrique HNO_3 à 2% en masse est préparée à partir de HNO_3 concentré (concentration 65%, grade analytique) et d'eau ultrapure. La solution extraite est diluée d'un facteur 100 avec cette solution de HNO_3 à 2% afin d'éviter la carbonatation ou la précipitation d'espèces. Les échantillons dilués sont conservés dans des tubes en plastique PP de 15 mL hermétiquement fermés placés à 25°C, jusqu'à leur analyse par ICP.

Les compositions chimiques des solutions étudiées ont été analysées par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif) sur un appareil ThermoScientific iCAP6000. La gamme d'étalonnage est présentée Tableau II-9, avec des concentrations différentes pour les deux groupes d'éléments à doser (principaux et secondaires). Un échantillon de contrôle aux concentrations connues est également analysé après chaque série de 10 échantillons (voir Tableau II-9). Afin d'amener les concentrations élémentaires des échantillons à analyser dans la gamme d'étalonnage, les solutions sont diluées d'un facteur 100 et 10 000. L'erreur analytique est de $\pm 5\%$.

Tableau II-9 : gamme d'étalonnage des éléments analysés par ICP-AES.

Eléments analysés	Etalon n°1	Etalon n°2	Etalon n°3	Etalon n°4	Etalon n°5	Etalon n°6	Contrôle
K, P, B (ppm)	0	0,1	1	5	10	30	2
Mg, Al, Si, Na, Ca, Fe, S (ppm)	0	0,01	0,1	1	5	10	0,5

Selon le protocole d'extraction et le volume de solution récupérée, ces étapes de préparation et d'analyse des solutions porales ne sont pas effectuées dans le même ordre :

- Extraction par lixiviation : filtration → mesure pH → dilution → analyse par ICP-AES
- Extraction par pressage et resaturation, volume supérieur à ~ 500 μL : mesure pH → filtration → dilution → analyse par ICP-AES
- Extraction par pressage et resaturation, volume inférieur à ~ 500 μL : mesure pH (si possible) → dilution → filtration → analyse par ICP-AES

Dans le cas de l'extraction par lixiviation, il s'agit de filtrer avant la mesure de pH afin de ne pas abîmer l'électrode de pH avec les nombreuses particules en suspension dans la solution. Les solutions extraites par pressage et resaturation sont beaucoup plus claires, avec peu de particules solides en suspension. Les échantillons à très petit volume (100 à 300 μL) sont d'abord dilués puis filtrés, car la filtration de volumes aussi faibles est impossible. Il peut en résulter un biais expérimental si des particules solides se dissolvent dans la solution d'acide nitrique mais il n'est malheureusement pas possible de procéder autrement.

3.4 Analyses du solide

En complément de la caractérisation de la solution porale de la matrice cimentaire, la phase solide est également analysée. Un arrêt d'hydratation est réalisé sur le même échantillon par la méthode du déplacement de solvant. Pour ce faire, de la pâte cimentaire (2 à 3 grammes) est broyée grossièrement dans un mortier avec de l'isopropanol ; le mélange est filtré sur Büchner à 0,45 μm et rincé trois fois avec de l'isopropanol. La poudre obtenue est séchée sous atmosphère contrôlée (humidité relative 20%, température 23 ± 2 °C).

Les phases hydratées sont identifiées par analyse thermogravimétrique (ATG) et diffraction des rayons X (DRX). Les échantillons sont au préalable broyés afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 100 μm .

Les thermogrammes sont acquis sur un appareil Netzsch STA 409 en mode ATG sous balayage d'azote. Entre 250 et 300 mg d'échantillon sont introduits dans un creuset en alumine. Le programme de température comporte deux segments : une isotherme de 5 min à 30°C et une montée à 10 °C/min entre 30 et 600°C.

La DRX sur poudre est réalisée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO MPD doté d'une anticathode au cuivre ($\lambda K\alpha = 1,5418$ Å) et d'un détecteur linéaire X'celerator comportant 122 détecteurs ponctuels alignés. L'acquisition est réalisée en réflexion, avec une géométrie de Bragg Brentano, sur une plage angulaire allant de $2\theta = 5^\circ$ à $2\theta = 70^\circ$ avec des pas de $0,014^\circ$ et un temps de mesure équivalent à 0,504 s par pas. Avant exploitation, les diffractogrammes sont prétraités avec un léger lissage et parfois la soustraction du fond continu.

Quelques analyses du solide par résonance magnétique nucléaire (RMN) du phosphore ^{31}P sont également effectuées avec un spectromètre Bruker AVANCE III et des rotors de 2,5 mm en zircone. Les spectres RMN sont enregistrés à une fréquence de Larmor de 162 MHz dans un champ magnétique à $B_0 = 9,4$ T. La fréquence de rotation a été fixée à 20 kHz. 384 scans sont acquis après un pulse de $\pi/4$ séparés par un temps de relaxation de 360s. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à H_3PO_4 85%. Les spectres sont traités à l'aide du logiciel Dmfit développé par le CEMHTI.

3.5 Traitement statistique des données

Des tests statistiques sont réalisés sur les résultats des analyses, à l'aide du logiciel JMP [132]. Les tests consistent à établir un modèle statistique permettant de calculer les réponses du modèle à partir des facteurs d'entrée. Les réponses sont les résultats des analyses des solutions porales : le pH et les concentrations élémentaires en 10 éléments. Les facteurs sont la gâchée, le protocole d'extraction et le rapport e/c. Le Tableau II-10 récapitule les niveaux pris par chacun d'entre eux. Les deux premiers sont des variables textuelles discrètes tandis que le dernier est une variable numérique continue. A chaque facteur est associée une variable codée centrée réduite X_i variant entre -1 et +1 (Tableau II-10), définie par :

$$X_i = \frac{u_i - \bar{u}_i}{\Delta u_i} \quad (\text{Eq. II. 2})$$

où \bar{u}_i est la valeur de la variable réelle u_i au centre du domaine d'intérêt $\pi_i = \frac{\max(u_i) + \min(u_i)}{2}$, Δu_i est le pas de variation de la variable réelle u_i $\Delta u_i = \frac{\max(u_i) - \min(u_i)}{2}$.

Le facteur « protocole » U_2 est une variable discrète à 3 niveaux. Selon l'approche proposée par Addelman [133], il peut être décrit par une combinaison de 2 facteurs X_{2A} et X_{2B} prenant les niveaux 0 et +1 (Tableau II-10) : le facteur X_{2A} correspond alors au passage du protocole « lixiviation » au protocole « pressage », et le facteur X_{2B} au passage du protocole « pressage » au protocole « resaturation ».

Tableau II-10 : facteurs étudiés et domaine de variation, procédure de codage des 3 niveaux du facteur X_2 par les niveaux 0 ou 1 de 2 facteurs à 2 niveaux.

	Facteur	Niveaux étudiés						
Variable réelle	U_1 : gâchée	Gâchée 1			Gâchée 2			
Variable codée	X_1	-1			+1			
Variable réelle	U_2 : protocole	Lixiviation		Resaturation		Pressage		
Variable codée	X_{2A}	0		1		1		
	X_{2B}	0		1		0		
Variable réelle	U_3 : rapport e/c	0,51	0,53	0,54	0,56	0,6	0,7	1
Variable codée	X_3	-1	-0,918	-0,878	-0,796	-0,633	-0,224	1

L'étude réalisée a pour premier objectif de classer les facteurs par ordre d'importance afin de distinguer ceux qui sont influents de ceux qui ne le sont pas, et de mettre en évidence les éventuelles interactions existant entre eux. Des modèles polynomiaux du premier degré comportant des termes d'interaction du 1^{er} ordre ont d'abord été postulés (Eq. II.3). Les termes d'interactions en $x_i x_j$ se sont révélés négligeables pour tous les modèles étudiés. Ils ont donc été omis dans la suite et les modèles postulés se réduisent à des polynômes du 1^{er} degré (Eq. II.4).

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_{2A} x_{2A} + \beta_{2B} x_{2B} + \beta_3 x_3 + \beta_{12A} x_1 x_{2A} + \beta_{12B} x_1 x_{2B} + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{2A3} x_{2A} x_3 + \beta_{2B3} x_{2B} x_3 + \varepsilon \quad (\text{Eq. II. 3})$$

avec η la réponse ; x_i le niveau du facteur X_i ; β_i le coefficient à estimer ; ε l'erreur.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_{2A} x_{2A} + \beta_{2B} x_{2B} + \beta_3 x_3 + \varepsilon \quad (\text{Eq. II. 4})$$

Le coefficient β_0 représente la valeur moyenne de la réponse obtenue avec le protocole « lixiviation » lorsque les niveaux des autres facteurs sont fixés au centre du domaine d'étude (moyenne des valeurs obtenues pour les gâchées 1 et 2 lorsque le rapport e/c est égal à 0,755). Les coefficients β_{2A} et β_{2B} renseignent sur l'influence du changement de protocole sur la réponse (passage du protocole « lixiviation » au protocole « pressage » pour β_{2A} , passage du protocole « pressage » au protocole « resaturation » pour β_{2B}).

Les coefficients du modèle sont calculés par régression multilinéaire à partir des valeurs mesurées de la réponse étudiée.

La validation du modèle est réalisée *a posteriori* en utilisant différents outils statistiques.

Si le nombre d'expériences est supérieur au nombre de paramètres à estimer, une analyse de variance (ANOVA) est réalisée en deux temps :

- *Test 1* (test d'ajustement) : le modèle représente-t-il bien la réponse dans le domaine d'étude ? Il est supposé que c'est le cas (hypothèse H_0). Dans ces conditions, la variance de l'erreur expérimentale peut être estimée à partir des points répétés, mais également à partir des résidus (différence entre la réponse expérimentale et la réponse calculée). Par comparaison à l'aide d'un test de Fisher-Snedecor des deux estimations obtenues, il est alors possible de calculer la probabilité que l'hypothèse H_0 soit vérifiée.
- *Test 2* : le modèle apporte-t-il quelque chose ? Il est supposé que la régression n'a aucune signification (*i.e.* on modélise le bruit de fond – hypothèse H'_0). La variance de l'erreur expérimentale peut alors être estimée à partir des points répétés et des résidus (le test 2 n'est réalisé que si le test 1 est satisfait), mais aussi à partir des écarts entre la réponse calculée avec le modèle et celle obtenue à partir d'un modèle simplifié ne comportant qu'un terme constant b_0 égal à la moyenne de toutes les réponses mesurées. Comme précédemment, par comparaison des deux estimations obtenues à l'aide d'un test de Fisher-Snedecor, il est possible de calculer la probabilité que l'hypothèse H'_0 soit vérifiée.

Un modèle est validé si les hypothèses H_0 et H'_0 sont respectivement acceptée et refusée. D'un point de vue pratique, des modèles dont la significativité du test de Fisher-Snedecor est supérieure 5% pour le 1^{er} test et inférieure à 0,01% pour le second test sont considérés comme validés.

En l'absence de degrés de liberté, seul le 2^{ème} test est réalisé.

Les coefficients de corrélation ajusté (r_a^2) et de prédiction (r_{pred}^2) sont également calculés. Ils renseignent respectivement sur les pouvoirs explicatif (adéquation entre le modèle et les données observées) et prédictifs du modèle. Selon les critères proposés par Eriksson *et al.* [134], les modèles pour lesquels r_{pred}^2 et $r_a^2 - r_{pred}^2$ sont respectivement inférieur à 0,5 et supérieur à 0,2 doivent être rejetés.

Lorsqu'un modèle est validé, la significativité de ses coefficients est ensuite examinée.

Une estimation de la valeur et de l'écart-type est disponible pour chaque coefficient du modèle. La probabilité (p-value) pour que la valeur vraie du coefficient soit nulle est alors calculée à l'aide d'une loi de Student. Plus cette probabilité est faible, plus la probabilité pour que le coefficient soit significatif est grande. En pratique, les coefficients pour lesquels la p-value excède 5% seront considérés comme non significatifs.

Trois protocoles (pressage, resaturation, lixiviation) ont été définis pour extraire la composition de la solution interstitielle de pâtes de ciment phospho-magnésiens possédant les paramètres de formulation suivants :

- rapport molaire $Mg/P = 1$,
- rapport massique $cv/c = 1$,
- rapport massique $B(OH)_3/c = 2\%$,
- rapport e/c compris entre 0,51 et 1.

Un large éventail de techniques analytiques est utilisé pour déterminer la composition des solutions obtenues (pH-métrie, ICP-AES) en regard de celle de la fraction solide (DRX, ATG, RMN-MAS du ^{31}P).

Enfin, un traitement statistique des données obtenues sur les solutions porales est effectué afin de déterminer les facteurs influençant significativement leur composition, parmi le protocole d'extraction, la gâchée de ciment, le rapport e/c et l'échéance d'hydratation.

4 Influence du protocole d'extraction de la solution porale (à $e/c=0,56$ et 28 jours)

Cette première partie se concentre sur l'influence du protocole d'extraction sur la composition de la solution porale extraite de pâtes de ciment âgées de 28 j. Leur rapport e/c est fixé à 0,56 de sorte que l'extraction de la solution par pressage soit réalisable. Les matériaux sont préparés en deux gâchées différentes, dans l'objectif de contrôler la répétabilité des résultats obtenus. Le Tableau II-11 récapitule les caractéristiques des 20 échantillons de solutions porales récupérées pour cette étude.

Tableau II-11 : solutions porales extraites pour l'étude de l'effet de la gâchée et du protocole (pâte de ciment MKP, $e/c = 0,56$, 28 jours).

Protocole d'extraction		Lixiviation	Resaturation V1	Pressage	Total
Gâchée	n°1	3	3	4	10
	n°2	3	4	3	10
Total		6	7	7	20

4.1 Analyse des fractions solides et liquides des échantillons

Les fractions solide et liquide d'échantillons de pâtes de ciment issues des deux gâchées sont analysées et comparées.

4.1.1 Analyses du solide

Les diffractogrammes de rayons X des deux échantillons sont similaires (Figure II-9). La K-struvite est la principale phase cristallisée composant la pâte. De la magnésie résiduelle MgO est également identifiée, alors que le KH_2PO_4 a été totalement consommé par l'hydratation. Enfin, de la silice et de la mullite sont présentes, provenant des cendres volantes introduites dans la formulation.

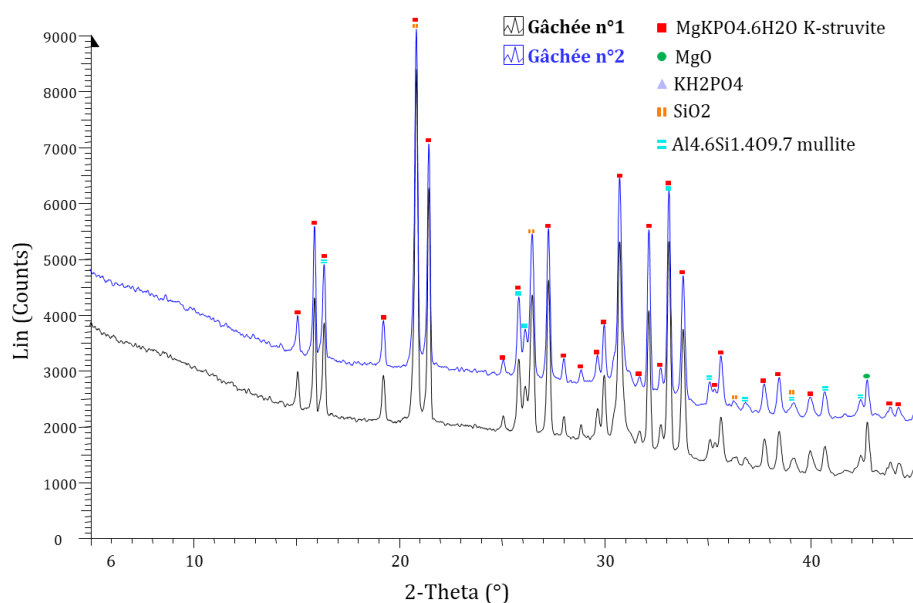


Figure II-9 : diffractogramme de la pâte cimentaire des deux gâchées de pâte de ciment MKP à $e/c=0,56$ après 28 jours d'hydratation.

Les thermogrammes des deux échantillons (Figure II–10) présentent une perte de masse, centrée autour de 113-114°C, qui peut être attribuée à la déshydratation de la K-struvite [135]. Pour les deux lots de pâtes de ciment, la perte de masse à 600°C atteint 20,9 % de la masse initiale de l'échantillon, ou 26,4 % de la masse à 600°C du matériau déshydraté.

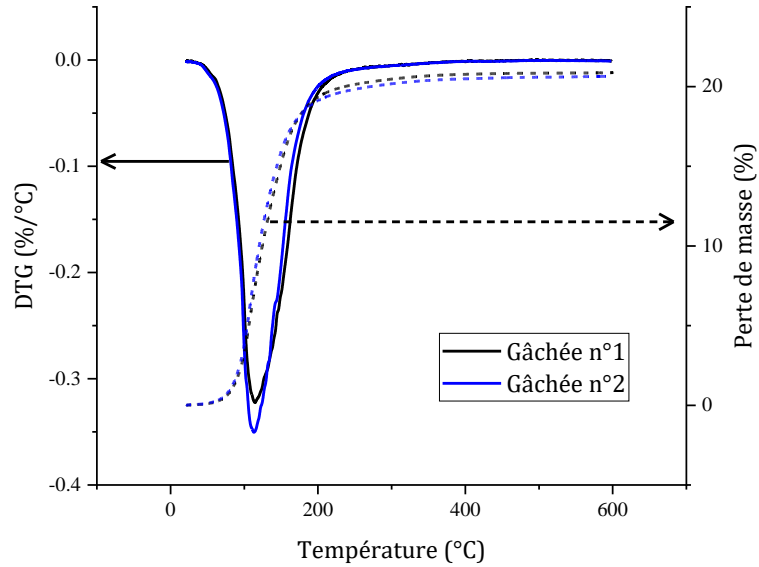


Figure II–10 : analyse thermogravimétrique de la pâte cimentaire des deux gâchées de pâte de ciment MKP à $e/c=0,56$ après 28 jours d'hydratation.

Dans la pâte de ciment, l'eau provient de l'eau de gâchage, mais aussi de l'eau liée dans le KH_2PO_4 et participant à l'hydratation. A partir de la formulation mise en œuvre, il est possible de calculer la masse d'eau totale par rapport à la masse d'eau du matériau déshydraté.

$$m_{eau\ totale}/m_{matériau\ déshydraté} = 34,5\% \quad (Eq. II. 5)$$

Le pourcentage d'eau liée déterminé par ATG peut alors être rapporté à l'eau totale présente dans la pâte de ciment.

$$\%_{eau\ liée} = m_{eau\ liée}/m_{eau\ totale} = 26,4\%/34,5\% = 76,5\% \quad (Eq. II. 6)$$

76,5% de l'eau présente dans la pâte de ciment MKP à $e/c = 0,56$ est sous forme liée après 28 jours d'hydratation, et 23,5% est sous forme libre. Si l'on suppose une hydratation totale des réactifs présents dans la matrice cimentaire et la seule formation de K-struvite selon la réaction (Eq.II.1), l'eau liée doit représenter 92,6% de l'eau totale présente dans la matrice. L'avancement de l'hydratation dans les pâtes de ciment étudiées serait alors de 82,7% ($76,5/92,6\%$).

4.1.2 Analyse de la fraction liquide

Le modèle statistique postulé pour décrire les résultats expérimentaux, exprimé en fonction des variables codées, est donné par l'équation (Eq.II.7)

$$\eta = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_{2A}x_{2A} + \beta_{2B}x_{2B} + \varepsilon \quad (Eq. II. 7)$$

Le Tableau II-12 récapitule les valeurs des coefficients déterminées par régression multilinéaire pour les 10 réponses étudiées.

Tableau II-12 : valeurs des coefficients des modèles du pH et des concentrations de la solution interstitielle établis pour une pâte de ciment de rapport e/c = 0,56 âgée de 28 j.

Réponse	Coefficient	Estimation	Ecart-type	t ratio	Prob. > t	r ² _a	r ² _{pred}
pH	β0	7,5716667	0,027746	272,89	<,0001*	0,709	0,618
	β1	0,005	0,015307	0,33	0,7482		
	β2A	-0,058095	0,037875	-1,53	0,1446		
	β2B	-0,19	0,03659	-5,19	<,0001*		
[K] (mmol/L)	β0	374	95,08606	3,93	0,0012*	0,979	0,972
	β1	34,84058	52,45682	0,66	0,5160		
	β2A	3797,1656	129,797	29,25	<,0001*		
	β2B	-1406,188	125,3958	-11,21	<,0001*		
[P] (mmol/L)	β0	1110,6667	71,43164	15,55	<,0001*	0,952	0,937
	β1	-37,7971	39,40721	-0,96	0,3518		
	β2A	1877,7329	97,50756	19,26	<,0001*		
	β2B	-667,942	94,20125	-7,09	<,0001*		
[B] (mmol/L)	β0	36,4	7,049747	5,16	<,0001*	0,979	0,974
	β1	-0,936232	3,889185	-0,24	0,8128		
	β2A	284,99089	9,623237	29,61	<,0001*		
	β2B	-95,22464	9,29693	-10,24	<,0001*		
[S] (mmol/L)	β0	26,566667	3,804388	6,98	<,0001*	0,982	0,981
	β1	-3,491304	2,098794	-1,66	0,1157		
	β2A	124,68923	5,193169	24,01	<,0001*		
	β2B	56,673913	5,017078	11,30	<,0001*		
[Na] (mmol/L)	β0	3,8583333	0,788898	4,89	0,0002*	0,987	0,983
	β1	0,0773188	0,435217	0,18	0,8612		
	β2A	41,146335	1,076883	38,21	<,0001*		
	β2B	-22,10362	1,040368	-21,25	<,0001*		
[Mg] (mmol/L)	β0	4,2366667	4,489097	0,94	0,3593	0,806	0,745
	β1	-0,186377	2,476533	-0,08	0,9409		
	β2A	54,392816	6,12783	8,88	<,0001*		
	β2B	-33,95754	5,920046	-5,74	<,0001*		
[Si] (mmol/L)	β0	0,9433333	0,307653	3,07	0,0074*	0,975	0,967
	β1	0,0946377	0,169725	0,56	0,5848		
	β2A	11,39029	0,419961	27,12	<,0001*		
	β2B	-5,827246	0,405721	-14,36	<,0001*		
[Ca] (mmol/L)	β0	0,44	0,804224	0,55	0,5919	0,920	0,895
	β1	-0,063478	0,443672	-0,14	0,8880		
	β2A	15,551925	1,097804	14,17	<,0001*		
	β2B	-11,44957	1,06058	-10,80	<,0001*		
[Al] (mmol/L)	β0	0	1,806497	0,00	1,0000	0,556	0,414
	β1	-2,988986	0,996603	-3,00	0,0085*		
	β2A	3,1569979	2,465954	1,28	0,2187		
	β2B	6,3202899	2,382338	2,65	0,0174*		
[Fe] (mmol/L)	β0	-1,33e-15	1,095002	-0,00	1,0000	0,620	0,497
	β1	-0,683913	0,604088	-1,13	0,2743		
	β2A	7,4977019	1,49473	5,02	0,0001*		
	β2B	-7,208261	1,444046	-4,99	0,0001*		

L'examen des coefficients de corrélation montre que les modèles établis sont :

- de bonne qualité pour les concentrations en K, P, B, S, Na, Si et Ca,
- de qualité moyenne pour le pH, et le magnésium,
- de mauvaise qualité pour l'aluminium et le fer ($r^2_{\text{pred}} < 0,5$).

L'analyse de variance présentée en Annexe 1 confirme la non validation du modèle dans le cas de l'aluminium : les deux tests d'ajustement et de significativité par rapport à un modèle réduit à un terme constant ne sont pas validés. Dans le cas du fer, le second test n'est pas validé. Les concentrations élémentaires en aluminium et fer sont très faibles en solution. Leur détermination, en présence d'autres éléments en concentration très supérieure, est assortie d'une forte incertitude, ce qui peut expliquer la difficulté à modéliser leurs variations. Les résultats relatifs à ces deux concentrations ne seront donc pas examinés plus avant dans la suite. Il est à noter par ailleurs que le 1^{er} test d'analyse de variance est mal validé pour les concentrations en phosphore et silicium, malgré des valeurs de coefficients de corrélation ajustés très élevées. Ce résultat s'explique par une très bonne répétabilité des analyses obtenues pour ces deux concentrations, conduisant à une très faible erreur expérimentale, ce qui exige d'avoir également des résidus très faibles pour que le test soit satisfait.

L'examen des coefficients des modèles validés montre que le facteur « gâchée » est non significatif ($[Prob. > |t|] > 0,05$) pour toutes les réponses étudiées, ce qui témoigne d'une bonne répétabilité des essais réalisés (voir l'évolution du pH et des concentrations élémentaires en fonction de la gâchée en Annexe 2, Figure A2.1).

Le passage du protocole de pressage au protocole de resaturation (coefficient β_{2B}) influe de façon significative l'ensemble des réponses étudiées (Tableau II-12). Il en est de même du passage du protocole de lixiviation au protocole de pressage (coefficient β_{2A}), à l'exception du pH. Ce dernier résultat se rapproche de celui rapporté par Alonso *et al* [114] dans le cas de pâtes de ciment bas pH. Pour ces matériaux, il a également été constaté une bonne adéquation entre les valeurs de pH de solution interstitielle obtenues à partir des protocoles de pressage et de lixiviation.

L'observation des graphes de la Figure II-11 montre que les concentrations élémentaires en K, P, B, Na, Mg, Si et Ca ont tendance à décroître selon la séquence pressage > resaturation > lixiviation. Les solutions obtenues par lixiviation de la pâte broyée présentent les concentrations les plus faibles, divisées par un facteur 3 à 10 par rapport à celles obtenues par pressage. Les sulfates semblent se démarquer des autres éléments puisque la solution extraite après resaturation de la porosité est plus concentrée que celle obtenue par pressage sans resaturation. Ce résultat pourrait s'expliquer par une solubilisation plus importante des sulfates présents dans les cendres volantes [129, 130].

L'extraction par pressage est en théorie le protocole permettant de récupérer la solution la plus représentative de la solution réellement contenue dans les pores de la matrice cimentaire. L'étude statistique des compositions des solutions obtenues par les trois protocoles permet de conclure qu'il n'est pas possible de substituer le pressage à un autre mode d'extraction. Cependant, dans certains cas, l'extraction par pressage n'est pas réalisable ou conduit à un volume d'échantillon trop faible pour être analysable (voir Tableau II-8). Aussi, il est nécessaire de considérer l'utilisation d'un autre protocole d'extraction comme solution de repli pour obtenir des valeurs de concentrations, puis de corriger ces données pour tenir compte de l'effet du protocole.

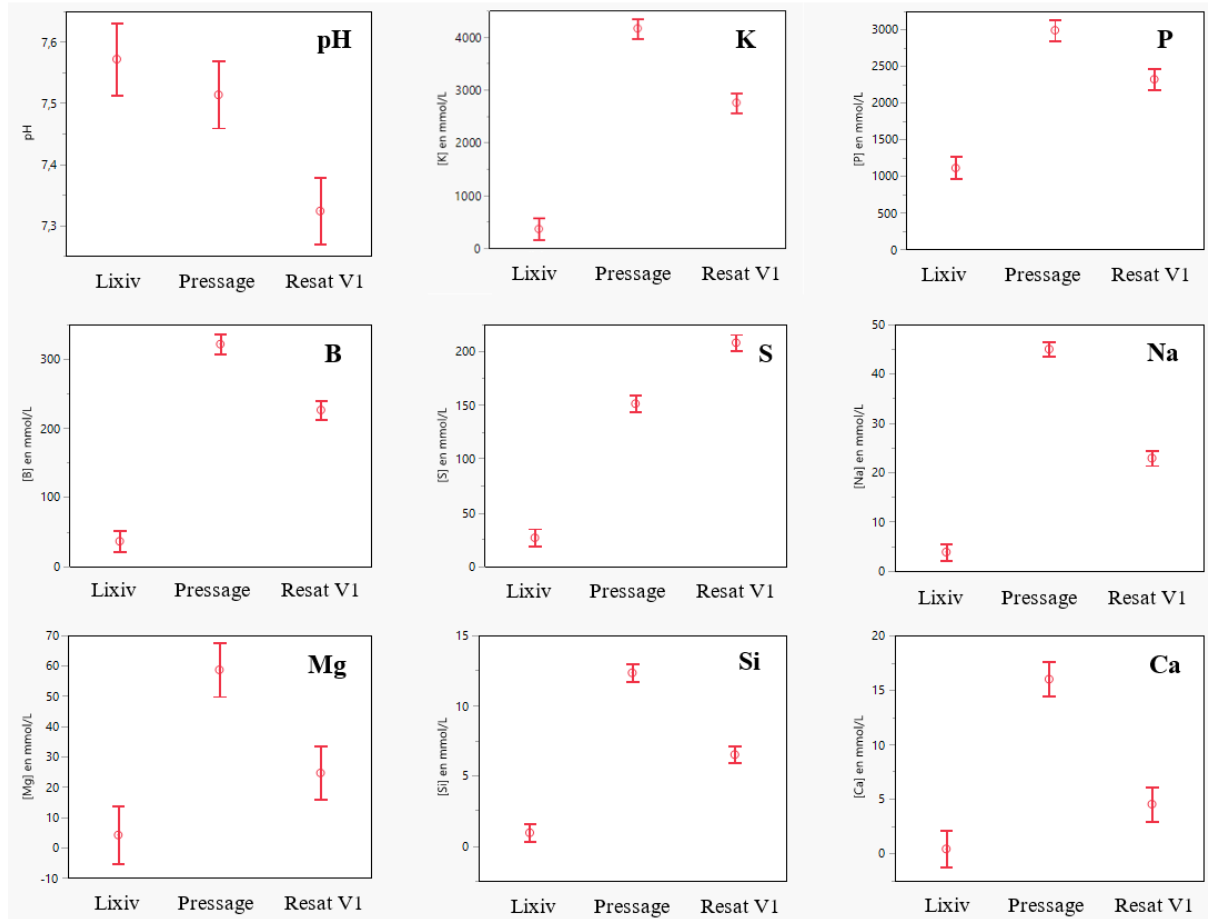


Figure II-11 : influence du protocole d'extraction sur le pH et les concentrations élémentaires de la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($e/c = 0,56$, 28 jours).

4.2 Facteurs de correction des protocoles d'extraction

4.2.1 Coefficients des modèles du pH et des concentrations élémentaires et calcul de facteurs de correction en fonction du protocole d'extraction

L'analyse de criblage menée dans le paragraphe précédent a montré que des échantillons issus de deux gâchées différentes possèdent des solutions porales de composition non significativement différentes. Des modèles statistiques réduits ont donc été recalculés en supprimant le facteur X_1 , ce qui permet d'augmenter le nombre de degrés de liberté pour estimer la variance de l'erreur expérimentale. Afin d'améliorer le caractère prédictif des modèles décrivant les réponses « pH » et « [Mg] », une expérience (gâchée 1, pressage, $pH = 7,67$ pour la modélisation du pH, gâchée 2, pressage, $[Mg] = 90,17 \text{ mmol/L}$ pour la modélisation de la concentration en magnésium), conduisant à un résultat se démarquant de toutes les autres valeurs obtenues, a été omise.

Le Tableau II-13 récapitule les valeurs des coefficients déterminées par régression multilinéaire pour les 9 réponses étudiées.

Tableau II-13 : valeurs des coefficients des modèles du pH et des concentrations élémentaires de la solution interstitielle établis pour une pâte de ciment de rapport e/c = 0,56 âgée de 28 j.

Réponse	Coefficient	Estimation	Ecart-type	t ratio	Prob. > t	r ² _a	r ² _{pred}
pH	β'0	7,5716667	0,021916	345,49	<,0001*	0,798	0,744
	β'2A	-0,083333	0,030994	-2,69	0,0161*		
	β'2B	-0,165476	0,029866	-5,54	<,0001*		
[K] (mmol/L)	β'0	374	93,51003	4,00	0,0009*	0,979	0,975
	β'2A	3802,1429	127,4327	29,84	<,0001*		
	β'2B	-1416,143	122,4334	-11,57	<,0001*		
[P] (mmol/L)	β'0	1110,6667	71,26326	15,59	<,0001*	0,952	0,941
	β'2A	1872,3333	97,11546	19,28	<,0001*		
	β'2B	-657,1429	93,30552	-7,04	<,0001*		
[B] (mmol/L)	β'0	36,4	6,851633	5,31	<,0001*	0,980	0,976
	β'2A	284,85714	9,337202	30,51	<,0001*		
	β'2B	-94,95714	8,970893	-10,59	<,0001*		
[S] (mmol/L)	β'0	26,566667	3,997235	6,65	<,0001*	0,984	0,980
	β'2A	124,19048	5,447313	22,80	<,0001*		
	β'2B	57,671429	5,233609	11,02	<,0001*		
[Na] (mmol/L)	β'0	3,8583333	0,766098	5,04	0,0001*	0,988	0,985
	β'2A	41,157381	1,044016	39,42	<,0001*		
	β'2B	-22,12571	1,003058	-22,06	<,0001*		
[Mg] (mmol/L)	β'0	4,2366667	2,837089	1,49	0,1548	0,892	0,865
	β'2A	49,105	4,01225	12,24	<,0001*		
	β'2B	-28,6431	3,866301	-7,41	<,0001*		
[Si] (mmol/L)	β'0	0,9433333	0,301353	3,13	0,0061*	0,976	0,971
	β'2A	11,40381	0,410676	27,77	<,0001*		
	β'2B	-5,854286	0,394564	-14,84	<,0001*		
[Ca] (mmol/L)	β'0	0,44	0,780711	0,56	0,5804	0,925	0,909
	β'2A	15,542857	1,06393	14,61	<,0001*		
	β'2B	-11,43143	1,022191	-11,18	<,0001*		

A partir des modèles statistiques, il est possible d'établir des relations empiriques entre les réponses obtenues par le protocole de pressage et celles obtenues par le protocole de lixiviation (Eq.II.9) ou resaturation (Eq.II.10), ainsi que les incertitudes associées avec un niveau de confiance de 95%.

$$\eta_{lix} = \beta'_0 \quad (\text{Eq. II. 8})$$

$$\eta_{press} = \eta_{lix} + \beta'_{2A} \quad (\text{Eq. II. 9})$$

$$\eta_{press} = \eta_{resat} - \beta'_{2B} \quad (\text{Eq. II. 10})$$

Où η_{press} , η_{lix} et η_{resat} désignent, pour une même expérience, les réponses mesurées avec les protocoles de pressage, lixiviation et resaturation.

Les rapports entre les réponses obtenues par chaque protocole peuvent également être calculés (Tableau II-14, Eq.II.11-12).

$$\eta_{press}/\eta_{lix} = 1 + \beta'_{2A}/\beta'_0 \quad (\text{Eq. II. 11})$$

$$\eta_{press}/\eta_{resat} = 1 - \beta'_{2B}/(\beta'_0 + \beta'_{2A} + \beta'_{2B}) \quad (\text{Eq. II. 12})$$

Il peut être observé, pour les concentrations élémentaires, que l'incertitude sur le facteur de correction est systématiquement plus importante avec le protocole de lixiviation qu'avec celui de resaturation et qu'elle atteint même des niveaux inacceptables pour les concentrations en calcium et magnésium. Lorsque le protocole par pressage ne peut pas être mis en œuvre, c'est donc celui par resaturation qui doit être privilégié pour l'établissement des concentrations élémentaires puis l'utilisation des formules de correction.

Tableau II-14 : facteurs de correction (en pourcentage) à appliquer aux réponses des protocoles « lixiviation » et « resaturation » pour estimer celles du protocole « pressage » ; incertitudes associées à un niveau de confiance de 95%.

Facteur de correction (%)	pH	[K]	[P]	[B]	[S]	[Na]	[Mg]	[Si]	[Ca]
Pressage / Lixiviation	98,9 ± 1,2	1117 ± 596	269 ± 43	883 ± 357	567 ± 188	1167 ± 494	1259 ± 1804	1309 ± 890	3632 ± 13613
Pressage / Resaturation	102,3 ± 1,8	151 ± 26	128 ± 21	142 ± 22	72 ± 9	197 ± 32	216 ± 123	190 ± 43	351 ± 279

Les formules de correction ont été établies à partir d'une analyse statistique d'échantillons de pâtes de ciment de rapport $e/c = 0,56$ âgées de 28 jours. L'extrapolation à d'autres rapports e/c ou échéances doit être considérée avec prudence. Dans la suite, nous tenterons de les appliquer à des matériaux présentant des assemblages minéralogiques similaires à ceux des pâtes qui viennent d'être étudiées et des degrés d'avancement de l'hydratation assez proches (pâtes de rapport e/c variant de 0,51 à 0,56 âgées d'au moins 7 j).

4.2.2 Evaluation du modèle à $e/c = 0,56$ et 7 jours d'hydratation

Pour valider cette approche, les concentrations élémentaires de la solution porale d'une pâte de ciment de rapport $e/c = 0,56$ âgée de 7 j ont été déterminées expérimentalement à l'aide des 3 protocoles. Les valeurs obtenues par pressage ont ensuite été comparées aux valeurs calculées à partir des résultats fournis par les protocoles lixiviation et resaturation.

A l'échéance de 7 j, la pâte de ciment possède le même assemblage de phases cristallisées qu'à 28 jours. L'avancement de l'hydratation, estimé à partir de la quantité d'eau liée fournie par les analyses thermogravimétriques, est légèrement plus faible (81,1% contre 82,7% à 28 jours). La Figure II-12 présente les résultats obtenus expérimentalement à partir des trois protocoles ainsi que les valeurs attendues pour le protocole de pressage connaissant les résultats de lixiviation ou de resaturation.

L'extrapolation pour le pH aboutit à des valeurs identiques de 7,9 ; la mesure n'a pas pu être effectuée pour le protocole de pressage suite au trop faible volume de solution récolté, et ne peut donc pas être comparée aux valeurs corrigées.

Pour les différentes concentrations étudiées, les valeurs calculées permettent de s'approcher des valeurs mesurées lors de l'extraction par pressage. La valeur corrigée la plus proche est en moyenne celle calculée à partir des mesures en resaturation, avec 22% d'erreur moyenne, contre 65% d'erreur moyenne à partir des données de lixiviation. Comme souligné précédemment, l'incertitude associée aux valeurs corrigées à partir du protocole de lixiviation sont très importantes et disqualifient cette méthode. Les valeurs calculées en utilisant les données d'extraction par resaturation sont par contre en assez bon accord avec celles mesurées par pressage si l'on tient compte des incertitudes. Ainsi, la correction des concentrations élémentaires mesurées dans la solution obtenue par resaturation à partir des facteurs déterminés précédemment permet d'estimer la valeur qui aurait été obtenue avec le protocole de pressage entraînant le plus faible biais expérimental.

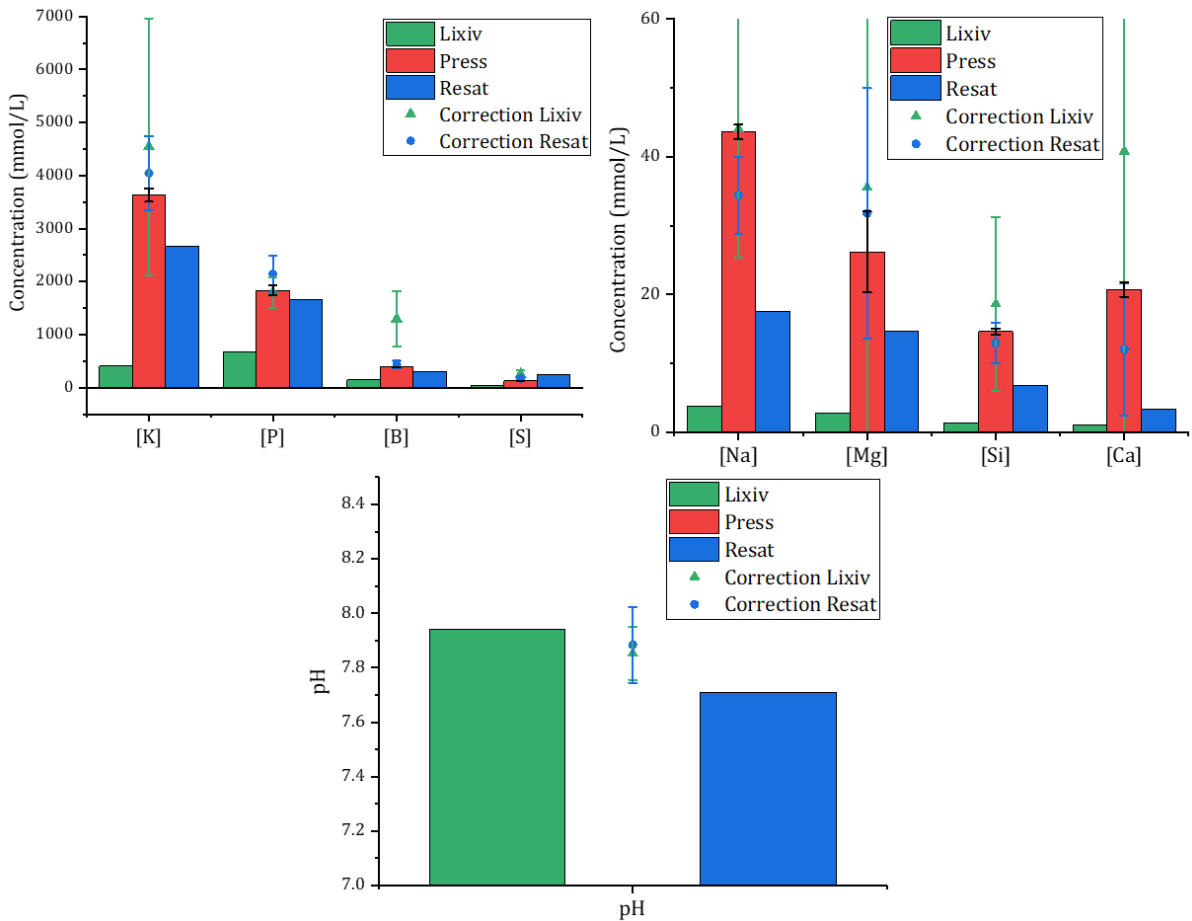


Figure II-12 : composition de la solution porale d'un échantillon de pâte de ciment MKP ($e/c=0,56$, 7 j) extraite selon 3 protocoles ; comparaison des résultats du protocole de pressage avec ceux attendus en appliquant des facteurs de correction aux protocoles de lixiviation et de resaturation.

4.2.3 Calcul des facteurs de dilution liés au protocole d'extraction utilisé

Les différences de concentrations mesurées dans les solutions extraites pourraient provenir d'un phénomène de dilution de la solution porale selon le protocole d'extraction utilisé. En effet, le protocole par pressage a pour objectif d'extraire la solution porale brute, sans modification. Dans le cas où la composition de celle-ci n'est pas gouvernée par un équilibre thermodynamique, l'apport d'eau par les autres protocoles peut diluer la solution porale.

Concernant le protocole par resaturation, un bloc cimentaire d'un volume $V = 100 \text{ mL}$ et $m = 180 \text{ g}$ est utilisé. Grâce aux données obtenues par ATG précédemment, le pourcentage massique d'eau libre par rapport à la masse totale de l'échantillon est calculé : il est de 6,0%. L'échantillon contient donc $m_{\text{eau libre}} = m * \%_{\text{eau libre}} = 11 \text{ g}$ d'eau libre dans sa porosité, soit 11 mL. La porosité de l'échantillon est estimée à 16%_{vol} du volume total de l'échantillon (voir § 2.3), cela représente donc 16 mL dans l'échantillon. En supposant que lors du protocole de resaturation, la porosité est totalement remplie d'eau, alors le facteur de dilution de la solution porale est exprimé par $F_{\text{resat}} = 16 \text{ mL} / 11 \text{ mL} = 1,5$. Ce protocole pourrait provoquer une dilution d'un facteur 1,5 de la solution porale en l'absence de dissolution des phases solides. Les facteurs de correction établis dans le Tableau II-14 pour le protocole de resaturation sont proches de cette valeur de 1,5 pour les concentrations en K, P, B

et Na (respectivement $151 \pm 26 \%$ = $1,51 \pm 0,26$, $1,28 \pm 0,21$, $1,42 \pm 0,22$ et $1,97 \pm 0,32$). Cela semble donc indiquer qu'il y a bien un effet de dilution important de la solution porale lors de la resaturation de la porosité, et que la dissolution des phases minérales n'est pas suffisante pour contrebalancer cette dilution.

Le protocole de lixiviation consiste à mélanger $m = 10 \text{ g}$ de matrice cimentaire dans $V = 10 \text{ mL}$ d'eau. De même, la masse d'eau libre dans la porosité de l'échantillon cimentaire est donc $m_{\text{eau libre}} = m * \%_{\text{eau libre}} = 0,6 \text{ g}$, soit $0,6 \text{ mL}$. Le facteur de dilution de la solution porale est exprimé par $F_{\text{lixiv}} = 10 \text{ mL} / 0,6 \text{ mL} = 17$. Ce protocole pourrait provoquer une dilution d'un facteur 17 de la solution porale, dans le cas où aucun processus de dissolution du solide n'est considéré. Les facteurs de correction établis pour ce protocole sont de 11 ± 6 pour [K], $2,7 \pm 0,4$ pour [P], 9 ± 4 pour [B], 12 ± 5 pour [Na] et 13 ± 18 pour [Mg]. Il semble donc qu'il y ait un phénomène de dissolution des phases solides lors du mélange de la poudre broyée dans l'eau, mais qui ne suffit pas à compenser totalement la dilution des concentrations élémentaires réelles dans la solution porale.

4.3 Amélioration du protocole d'extraction par resaturation

La composition de la solution porale obtenue par l'extraction par resaturation ne correspond pas exactement à la solution porale réellement contenue dans la matrice et est systématiquement moins concentrée, comme présenté plus haut. Afin de tenter de pallier à ce phénomène, un protocole de resaturation amélioré, dit « V2 », a été proposé ; il a été présenté Figure II-8 et consiste à introduire un volume restreint d'eau (16 mL) lors de l'étape de resaturation. Ce volume d'eau est calculé en considérant une porosité ouverte à l'eau de l'ordre de 16% en volume pour la pâte de ciment MKP.

Cependant, cette porosité est déjà en partie remplie par l'eau libre n'ayant pas participé à l'hydratation. Pour une formulation de pâte de ciment MKP à $e/c = 0,56$ et 28 jours de prise, il a été calculé à partir des données ATG un volume d'eau libre représentant 11 mL, qui occupe donc déjà une bonne partie du volume poreux estimé à 16 mL. Cela explique que, lors de l'expérience, une part importante de l'eau introduite pour resaturer la porosité ne pénètre pas dans la matrice et reste au-dessus du bloc cimentaire (environ 10 mL d'eau non reprise).

La Figure II-13 présente les résultats de concentrations élémentaires pour la pâte de ciment MKP à $e/c = 0,56$ et 28 jours, obtenus en utilisant trois protocoles d'extraction : pressage (9 mesures), resaturation V1 (9 mesures) et resaturation V2 (3 mesures). Les valeurs obtenues par ce dernier protocole se rapprochent de celles obtenues par pressage pour les concentrations en K, B, Na, Mg et Ca. L'écart sur les concentrations en P et S reste plus notable. Il est à souligner cependant que ces résultats sont sujets à une incertitude expérimentale plus importante, puisque seulement 3 mesures ont été réalisées pour le protocole resaturation V2.

Le protocole de resaturation V2 permet donc d'obtenir des valeurs de concentrations plus proches de celles de la solution porale réelle pour certains ions, mais pas pour tous. Une analyse statistique plus poussée devrait être mise en œuvre en augmentant le nombre de répétitions afin de conclure sur la possibilité d'obtenir une meilleure évaluation de la composition de la solution porale. De plus, ce protocole a été mis en œuvre avec une pâte de rapport $e/c = 0,51$ après 28 jours d'hydratation mais n'a pas permis de récupérer un volume de solution suffisant pour permettre son analyse. Il n'est donc pas utilisable pour tous les échantillons.

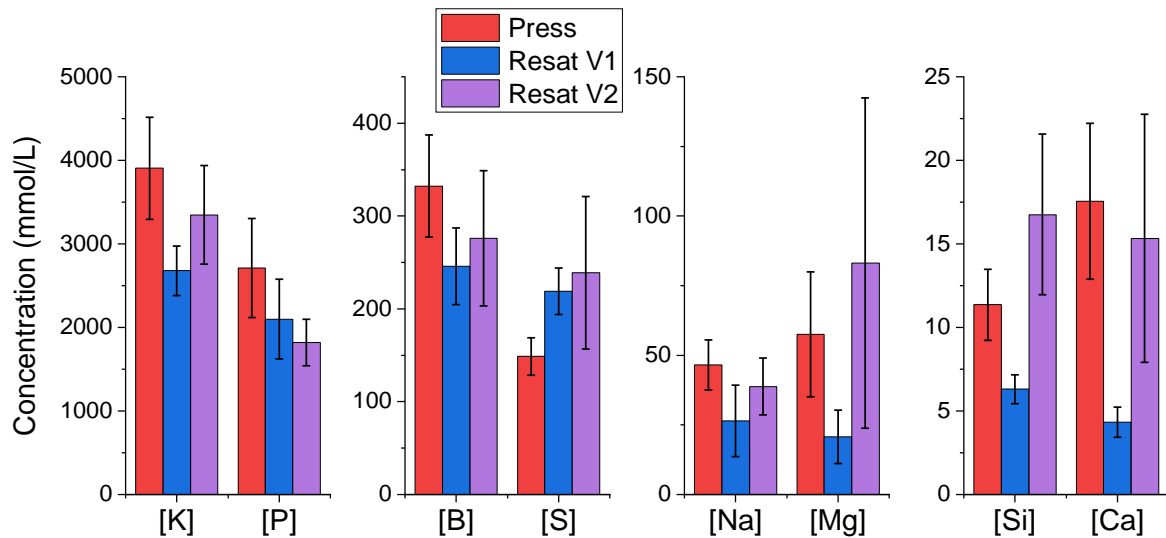


Figure II-13 : composition de la solution porale d'un échantillon de pâte de ciment MKP ($e/c=0,56$, 28 j) extraite selon 3 protocoles différents (pressage, resaturation V1 & V2).

Une analyse statistique a été menée sur les résultats des compositions de solution porale obtenus pour 20 échantillons à $e/c = 0,56$ et 28 jours d'hydratation, correspondant à 2 gâchées de pâte cimentaire et 3 protocoles d'extraction (pressage, resaturation, lixiviation).

Il a été montré que la gâchée n'a pas d'effet sur l'assemblage minéralogique de la pâte cimentaire et sur la composition de sa solution porale. Le protocole de préparation des échantillons présente donc une bonne répétabilité.

Une analyse statistique a montré que, de façon générale, le protocole d'extraction influence les valeurs obtenues pour le pH et les concentrations élémentaires de la solution porale de la pâte de ciment. La seule exception concerne le pH, pour lequel les valeurs obtenues par les protocoles d'extraction et de lixiviation sont en bonne adéquation.

Le modèle statistique construit à l'aide du logiciel JMP permet enfin d'établir des relations entre les grandeurs mesurées par les différents protocoles. Des facteurs de correction sont calculés, ainsi que les incertitudes associées ; ils permettent d'estimer les concentrations qui auraient été obtenues lors d'une extraction par pressage à partir des résultats fournis par les autres protocoles. La validité de cette approche a été vérifiée dans le cas d'une pâte de rapport $e/c = 0,56$ après 7 jours d'hydratation. Il a été montré par ailleurs que ces facteurs de correction sont liés au taux de dilution de la solution porale induit par le protocole utilisé.

Une version améliorée du protocole de resaturation a été proposée pour réduire l'effet de dilution. Des valeurs de concentrations élémentaires plus proches de celles obtenues par pressage ont ainsi pu être mesurées pour certaines espèces (K, B, Na, Mg et Ca). Cependant, ce protocole reste non applicable si le rapport e/c de la pâte est trop faible (proche de 0,51).

5 Evolution de la composition de la solution porale et de la minéralogie de la pâte cimentaire au cours de l'hydratation

La partie précédente s'est intéressée à l'impact de la gâchée et du protocole d'extraction sur l'estimation de la composition de la solution porale d'une pâte de ciment phospho-magnésien de rapport e/c 0,56 âgée de 28 j et a permis de proposer une méthodologie pour déterminer cette composition. L'étude présentée dans la suite a pour objectif de déterminer son évolution, en regard de celle de la minéralogie du solide, en fonction d'un ensemble de paramètres :

- la présence de cendres volantes,
- l'échéance d'hydratation, variant de 1 à 160 jours,
- le rapport e/c de la pâte de ciment, compris entre 0,51 et 1.

Elle s'appuie sur une double approche, expérimentale et par simulation thermodynamique à l'aide d'un code de spéciation géochimique.

5.1 Etude de la dissolution des cendres volantes

Afin de déterminer les éléments chimiques apportés dans la solution porale par les cendres volantes, des expériences de dissolution des cendres ont été menées dans de l'eau ultrapure. Le protocole expérimental est le suivant : une masse de 200 g de cendres dont les caractéristiques ont été présentées au § 3.1 est mélangée à 100 g d'eau ultrapure de façon à obtenir un rapport massique eau sur cendres volantes (e/CV) de 0,5 proche de celui de la pâte de ciment ($e/CV = 0,51$ – voir § 3.1) A échéances régulières (1 à 25 jours), la solution est extraite par pressage à la presse manuelle et analysée.

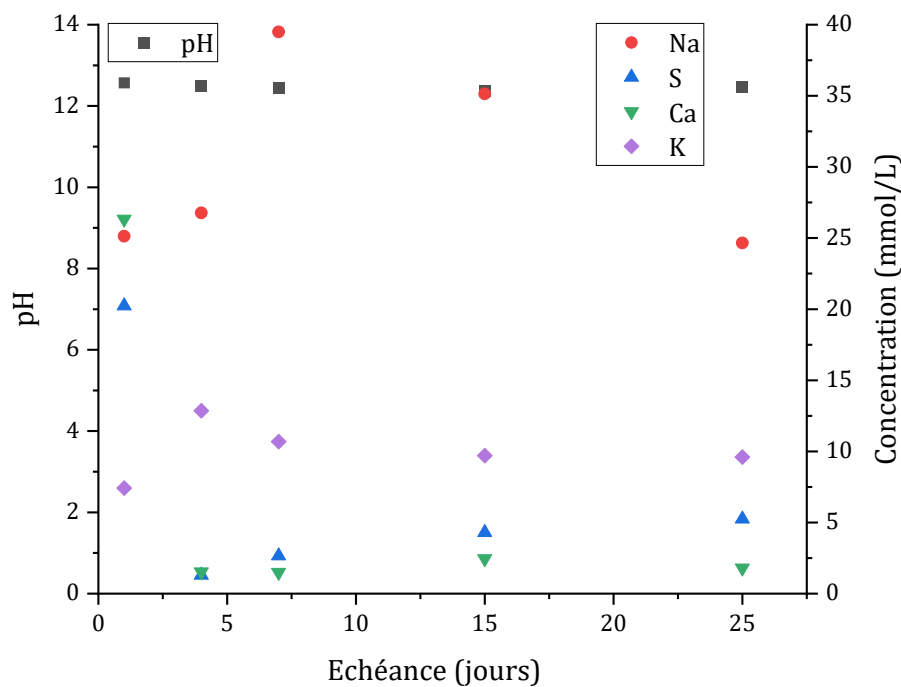


Figure II-14 : évolution temporelle de la composition de la solution d'une pâte de cendres volantes au rapport $e/CV = 0,5$.

La Figure II–14 présente l'évolution au cours du temps de la composition de la solution récupérée. Le pH de la solution est stable autour de 12,5 ; les principaux éléments relâchés dans la solution par les cendres volantes sont le sodium, les sulfates, le calcium et le potassium. Les concentrations élémentaires mesurées en Na et K sont relativement stables au cours du temps, respectivement $[Na] \sim 25 - 35 \text{ mmol/L}$ et $[K] \sim 7 - 12 \text{ mmol/L}$. Celles en S et Ca décroissent fortement après 1 jour d'agitation, de 20 mmol/L à $1,3 \text{ mmol/L}$ pour le soufre, et de 26 mmol/L à $1,5 \text{ mmol/L}$ pour le calcium. Des traces de bore, aluminium et phosphates ont été mesurées dans les solutions à des concentrations inférieures à 1 mmol/L . Les concentrations en fer, magnésium et silicium sont inférieures à la limite de détection ($LD = 0,1 \text{ mmol/L}$).

Ces résultats sont cohérents avec ceux de Lahalle *et al* [65], qui ont étudié la dissolution de cendres de même origine dans de l'eau déminéralisée à $e/CV = 10$. Des concentrations plus faibles ont été mesurées à 17 jours, liées à la quantité d'eau plus importante utilisée pour préparer la suspension. En revanche un pH similaire (12,4) a été obtenu et le même phénomène de décroissance rapide des concentrations en calcium et sulfates a été observé. Il résulte de la précipitation d'ettringite, de formule $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$, mise en évidence par DRX.

Les cendres volantes composant pour partie une pâte de ciment MKP peuvent être partiellement réactives. Dans notre cas, les phases solubles des cendres volantes utilisées relarguent dans la solution de gâchage du sodium, des sulfates, du calcium et du potassium, susceptibles de réagir pour former des hydrates cimentaires divers.

5.2 Evolution de la minéralogie de la pâte de ciment

Le processus d'hydratation du ciment, qui procède par dissolution – précipitation, a une influence sur la composition de la solution porale et l'assemblage minéralogique de la fraction solide. L'étude porte sur des pâtes de ciment MKP de rapport e/c égal à 0,51, 0,6, 0,7 ou 1, avec des durées d'hydratation comprises entre 1 et 160 jours. Une seule extraction a été réalisée pour chaque condition, en utilisant le protocole par pressage à $e/c \geq 0,6$ et celui par resaturation à $e/c = 0,51$. Dans ce dernier cas, l'influence du protocole a été corrigée selon la méthodologie décrite au § 4.2.

5.2.1 Diffraction des rayons X

La fraction solide des échantillons est analysée par DRX afin de déterminer les phases cristallisées présentes. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure II–15 pour les deux valeurs extrêmes du rapport e/c (0,51 et 1), et en Annexe 3 (Figure A3.1) pour les rapports e/c intermédiaires. Les mêmes phases sont identifiées dans tous les échantillons : la K-struvite comme unique hydrate cimentaire, de la silice (quartz) et de la mullite provenant des cendres volantes, ainsi que de la magnésie résiduelle n'ayant pas réagi. En revanche, le KH_2PO_4 est épuisé dès la première échéance de caractérisation pour toutes les pâtes étudiées.

Aucune évolution minéralogique n'est observée entre 7 et 160 jours d'hydratation, quel que soit le rapport e/c considéré. Cela indique que le processus d'hydratation est déjà bien avancé à 7 jours. Pour les analyses réalisées à plus courte échéance à $e/c = 1$, le diffractogramme évolue qualitativement entre 1 et 7 jours : les pics liés à la magnésie MgO décroissent en intensité tandis que ceux de la K-struvite augmentent avec le temps d'hydratation. Ceux du quartz et de la mullite restent d'amplitude à peu près constante (par exemple respectivement à $26,5^\circ$ et 35°).

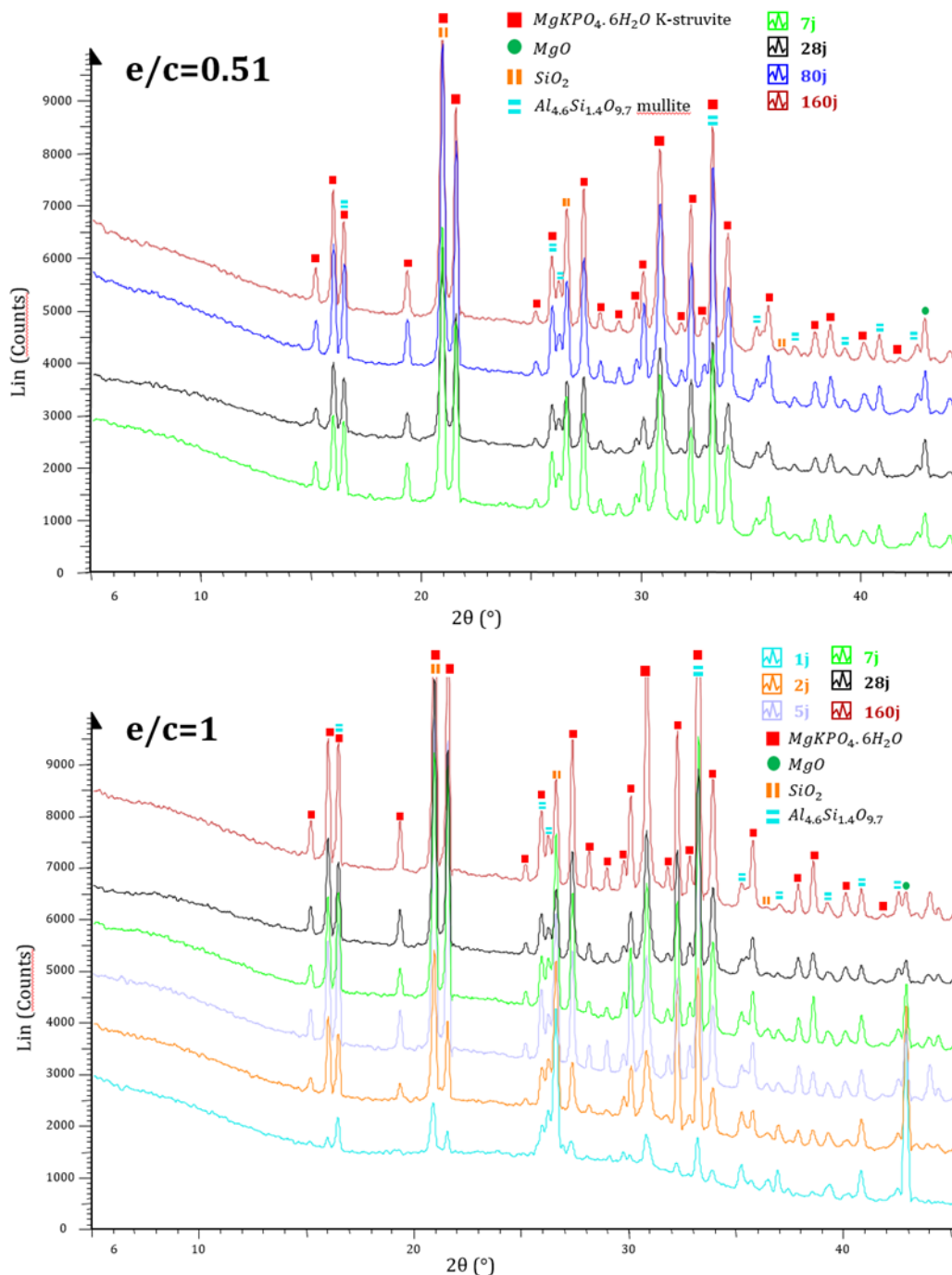


Figure II-15 : diffractogrammes de pâtes de ciment MKP à $e/c=0,51$ et 1 après des temps d'hydratation croissants.

5.2.2 Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes des mêmes échantillons sont présentés sur la Figure II-16 pour les rapports $e/c = 0,51$ et 1, et en Annexe 3 (Figure A3.2) pour les deux autres rapports étudiés. Ils présentent tous une perte de masse autour de 115°C , correspondant à la déshydratation de la K-struvite (voir § 4.1). A $e/c = 1$ et 1 jour d'hydratation, un second évènement thermique est mis en évidence autour de 200°C . Il correspond à la décomposition de KH_2PO_4 [136]. Cette phase n'a pas été détectée par DRX, ce qui pourrait s'expliquer par sa faible teneur ($\approx 6\%$ d'après la perte de masse mesurée par ATG) ou son caractère amorphe.

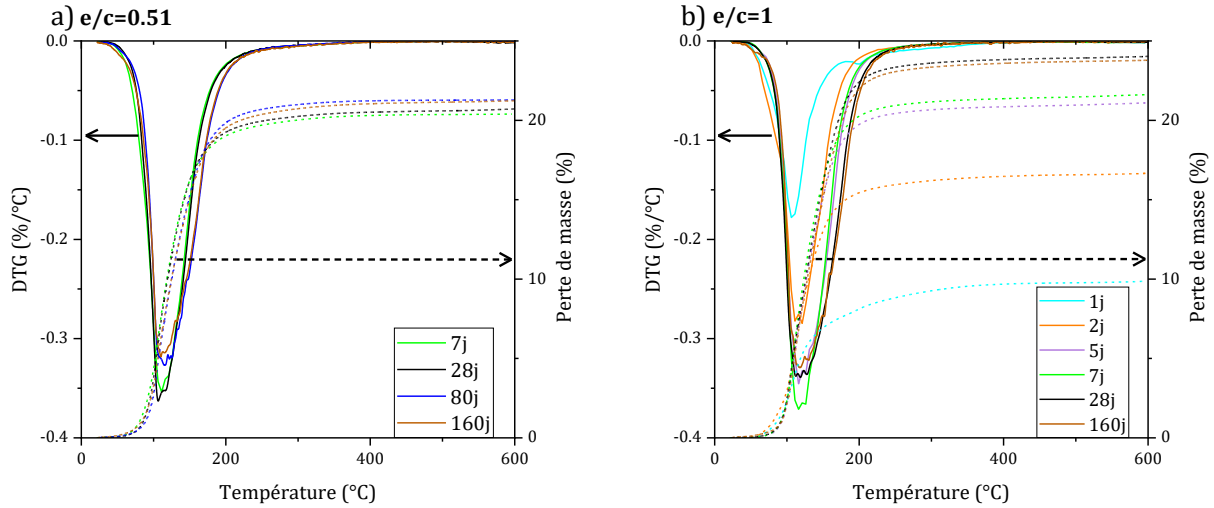


Figure II-16 : analyses thermogravimétriques de pâtes de ciment MKP à $e/c=0,51$ et 1 après des temps d'hydratation croissants.

La perte de masse totale à 600°C, qui tend à augmenter avec la durée d'hydratation, permet de calculer la fraction d'eau liée dans la matrice cimentaire, par la méthode présentée au § 4.1. Cette fraction est proportionnelle à la perte de masse, elle augmente avec le temps d'hydratation comme le montre la Figure II-17, rapidement entre 1 et 7 j, et ensuite beaucoup plus lentement pour tendre vers une valeur palier.

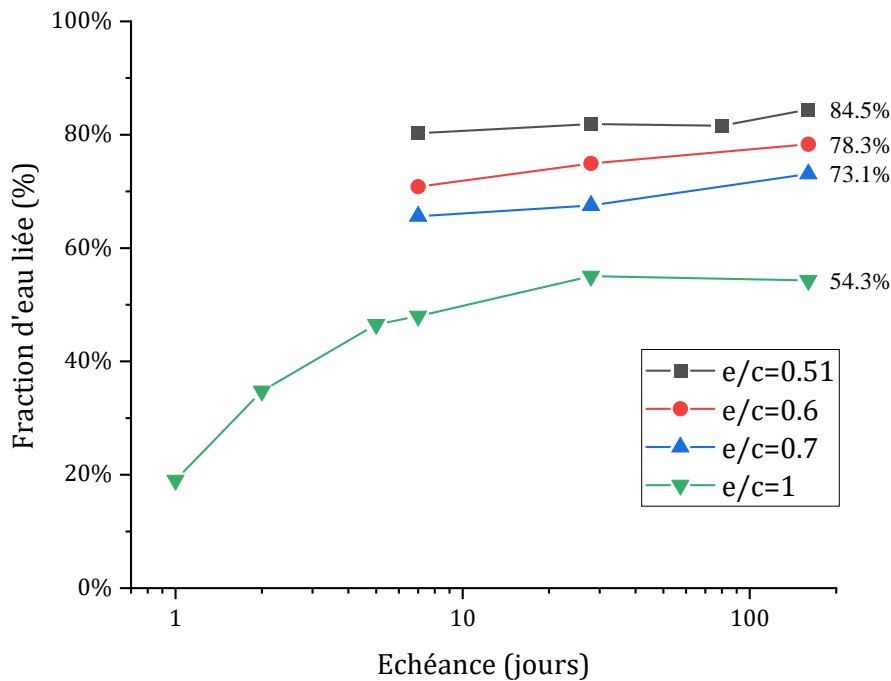


Figure II-17 : fraction d'eau liée dans les pâtes de ciment MKP en fonction de l'échéance, calculé à partir de la perte de masse mesurée à 600°C par ATG.

Pour une même échéance, la fraction d'eau liée augmente linéairement avec le rapport e/c dans le domaine étudié (e/c 0,51 à 1). Le taux d'avancement de l'hydratation peut être calculé en supposant que la seule phase hydratée formée est la K-struvite (voir § 4.1). Après 160 jours d'hydratation, le taux

d'hydratation théorique est ainsi de seulement 84% à $e/c = 0,51$, contre 98% à $e/c = 1$. Ainsi, l'ajout d'un excès d'eau semble induire un processus d'hydratation plus avancé mais il reste en fait une quantité d'eau libre non négligeable dans la matrice, représentant 46% de l'eau dans la formulation à $e/c = 1$. Même une formulation stœchiométrique en eau ne permet pas de consommer toute l'eau ni tous les réactifs.

Tandis qu'il reste de l'eau libre dans la porosité, l'hydratation semble donc stoppée, ou devient très lente. Cette observation serait vraisemblablement liée à la désaturation du réseau poreux et à l'abaissement de l'hygrométrie interne au sein des matériau, comme décrit par Powers [137] : l'hydratation du ciment peut ralentir et même stopper suite à une auto-dessiccation importante, même si toute l'eau de gâchage n'a pas été consommée. De manière physique, l'auto-dessiccation conduit à une désaturation de la porosité capillaire, et les phases anhydres réactives ne sont plus en contact avec l'eau, ce qui empêche l'hydratation. La raison de l'arrêt de l'hydratation à faible hygrométrie pourrait être thermodynamique, d'après Flatt *et al* [138]. Ces auteurs montrent qu'une faible hygrométrie entraîne une diminution de l'activité de l'eau, principalement en raison des tensions capillaires (formation de ménisques) se développant aux interfaces solution interstitielle/air dans les pores partiellement désaturés. Cette diminution de l'activité de l'eau déplace la solubilité des phases cimentaires anhydres et l'hydratation s'arrête lorsque celles-ci sont en équilibre avec la solution interstitielle. Dans le cas du silicate tricalcique il a été montré que cet équilibre est atteint pour une hygrométrie de 80%, en bon accord avec les observations expérimentales. Pour vérifier cette explication, il serait donc intéressant de mesurer l'évolution de l'hygrométrie interne dans les pâtes de ciment phospho-magnésien au rapport e/c proche de la stœchiométrie.

5.2.3 RMN-MAS ^{31}P

Des analyses par RMN-MAS du ^{31}P sont également conduites sur les pâtes de ciment MKP aux deux rapports e/c extrêmes après 7 et 28 jours d'hydratation (Figure II-18). Pour les deux formulations étudiées, les spectres RMN n'évoluent pas notablement entre 7 et 28 jours. Par décomposition des spectres à 7 jours (voir Annexe 3 Figure A3.3 pour l'échéance 28 jours), il est observé un pic bien résolu à $\delta = 6,3 \text{ ppm}$, correspondant à la K-struvite [139]. A $e/c = 0,51$, une bosse étendue autour de 1,2 ppm est également observée. Elle est caractéristique d'une phase comportant des groupements orthophosphate, avec un désordre local important autour des noyaux P [139, 140, 141]. Vianni *et al* [111] ont également noté une perte de cristallinité des produits d'hydratation du ciment phospho-magnésien formés dans des pâtes de faible rapport e/c .

A $e/c = 1$, un épaulement est observé sur le pic de la K-struvite, à $\delta = 3,9 \text{ ppm}$. Son origine reste incertaine. Il pourrait s'agir de KH_2PO_4 résiduel (déplacement chimique compris entre 3,6 ppm et 3,9 ppm selon les auteurs [73, 78, 139]). Cependant, l'aire de ce pic est significative (14% des sites P) et n'évolue pas entre 7 j et 28 j, ce qui va à l'encontre des résultats observés par ATG qui montrent un avancement de significatif de l'hydratation entre 7 et 28 j. En outre, la présence de KH_2PO_4 n'est mise en évidence ni par diffraction des rayons X, ni par analyse thermogravimétrique (pic de DTG à 200°C [136]) à ces deux échéances. Une alternative serait la précipitation d'une phase de type $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, telle que la bobierrite ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) pour laquelle un déplacement chimique de 4,6 ppm a été rapporté [140]. Sur les thermogrammes, la décomposition thermique de la bobierrite, qui se produit entre 150°C et 180°C [142], pourrait être masquée par celle de la K-struvite.

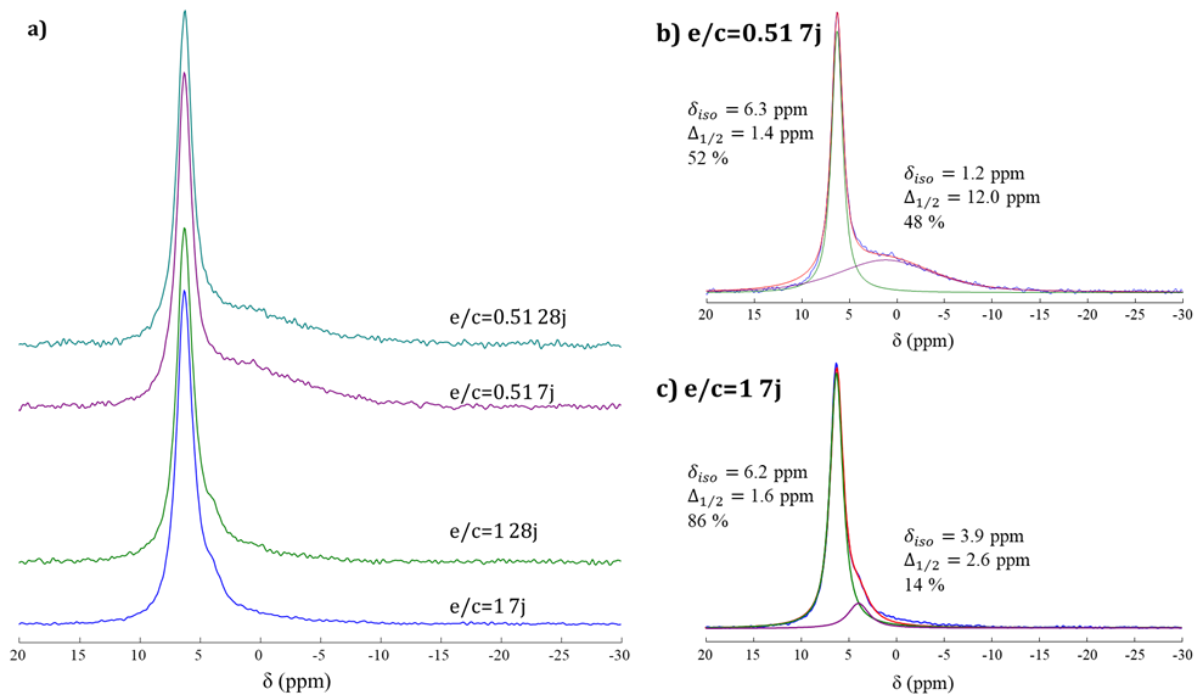


Figure II-18 : spectres RMN ^{31}P de pâtes de ciment MKP à $e/c=0,51$ et 1 après 7 et 28 jours d'hydratation.

L'analyse de la fraction solide des pâtes de ciment de rapport e/c compris entre 0,51 et 1 permet de dégager les conclusions suivantes.

- L'avancement de l'hydratation augmente rapidement pendant les 7 premiers jours, puis tend vers une valeur palier qui croît avec le rapport e/c de la pâte de ciment.
- Le principal produit d'hydratation est la K-struvite, quel que soit le rapport e/c de la pâte de ciment.
- Les analyses par RMN du ^{31}P suggèrent cependant la présence de phases secondaires :
 - une phase amorphe comportant des groupements orthophosphate dans la pâte de ciment de rapport $e/c = 0,51$,
 - une phase présentant une meilleure cristallinité, qui pourrait être un phosphate de magnésium hydraté de type $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mais dont l'identification reste à confirmer.

5.3 Evolution de la composition de la solution porale

5.3.1 Evolution du pH

L'évolution du pH de la solution porale en fonction de l'échéance d'hydratation est présentée sur la Figure II-19. Pour tous les rapports e/c étudiés, les variations de pH entre 7 et 160 jours sont faibles, de l'ordre de 0,3 à 0,5 unités de pH. Cela semble donc confirmer, en accord avec l'étude de la minéralogie, que les réactions d'hydratation de la pâte cimentaire sont déjà bien avancées à 7 jours et évoluent ensuite lentement, sans impact important sur le pH de la solution porale. Les variations de pH

n'ont été mesurées pendant la première semaine d'hydratation que dans le cas de la pâte de rapport e/c égal à 1. Comme attendu, elles sont plus importantes pendant cette période où l'hydratation progresse rapidement puisque le pH augmente de 7,3 à 11,6 entre 1 et 7 jours (le pH de la solution de gâchage étant initialement de 4,2). La valeur à 1 jour est cohérente avec les données de Lahalle *et al* [73] à 30 heures (pH autour de 7,5).

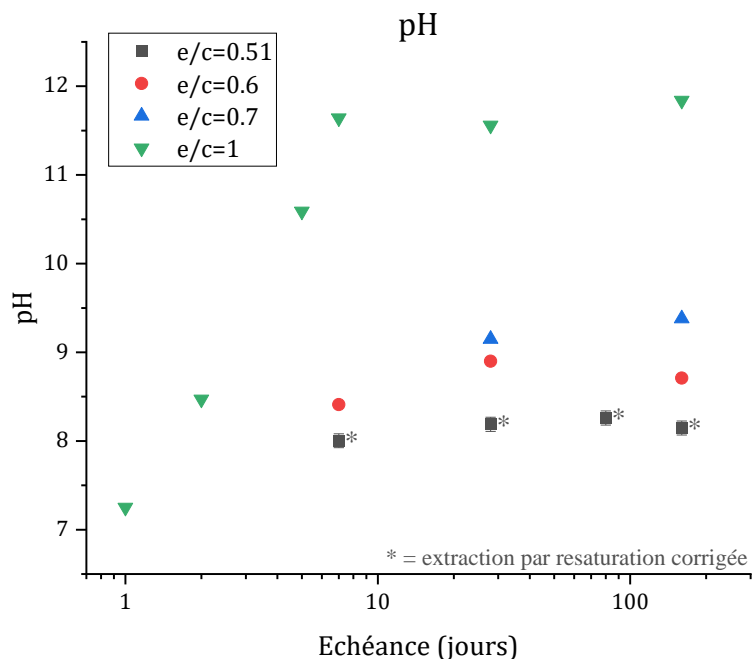


Figure II-19 : évolution temporelle du pH de la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à différents rapports e/c .

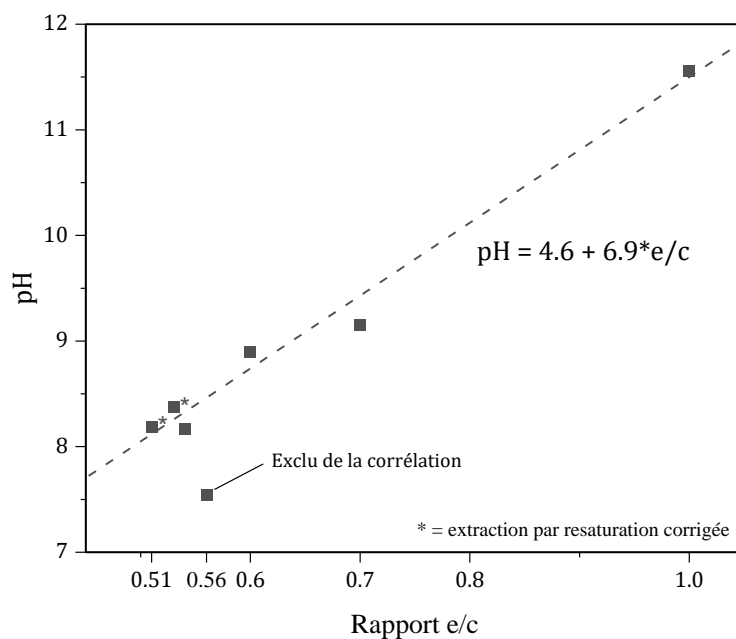


Figure II-20 : évolution du pH de la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à 28 jours d'hydratation en fonction du rapport e/c .

Il apparaît par ailleurs qu'à partir de 7 j, le pH de la solution porale est d'autant plus élevé que le rapport e/c est grand. La Figure II–20 montre qu'à l'échéance de 28 j, une relation linéaire peut être établie entre ces deux paramètres. La mesure à $e/c = 0,56$ est exclue lors de l'établissement de la corrélation car c'est un point aberrant sortant des variations statistiques.

$$pH = (4,6 \pm 0,3) + (6,9 \pm 0,5) * e/c \quad (r_A^2 = 0,98 - r_{pred}^2 = 0,91) \quad (Eq.II.13)$$

Cette équation permet d'estimer, dans nos conditions d'étude, le pH à 28 j d'une pâte de ciment MKP à un rapport e/c donné.

5.3.2 Concentrations élémentaires en éléments principaux (K, P, B, S)

L'évolution de la composition de la solution porale est présentée en Figure II–21 pour les éléments K, P, B et S. Il est à noter qu'une variation de concentration peut résulter de deux processus : la dissolution ou la précipitation d'une phase solide, mais également la consommation de l'eau par les réactions d'hydratation du ciment. Pour tenir compte de cette diminution progressive de la quantité d'eau libre, la quantité molaire n_X d'élément X en solution a été calculée à partir de sa concentration élémentaire [X] mesurée en solution et de la quantité d'eau libre présente dans la porosité calculée par ATG, pour une pâte de volume initial égal à 100 mL (Figure II–22).

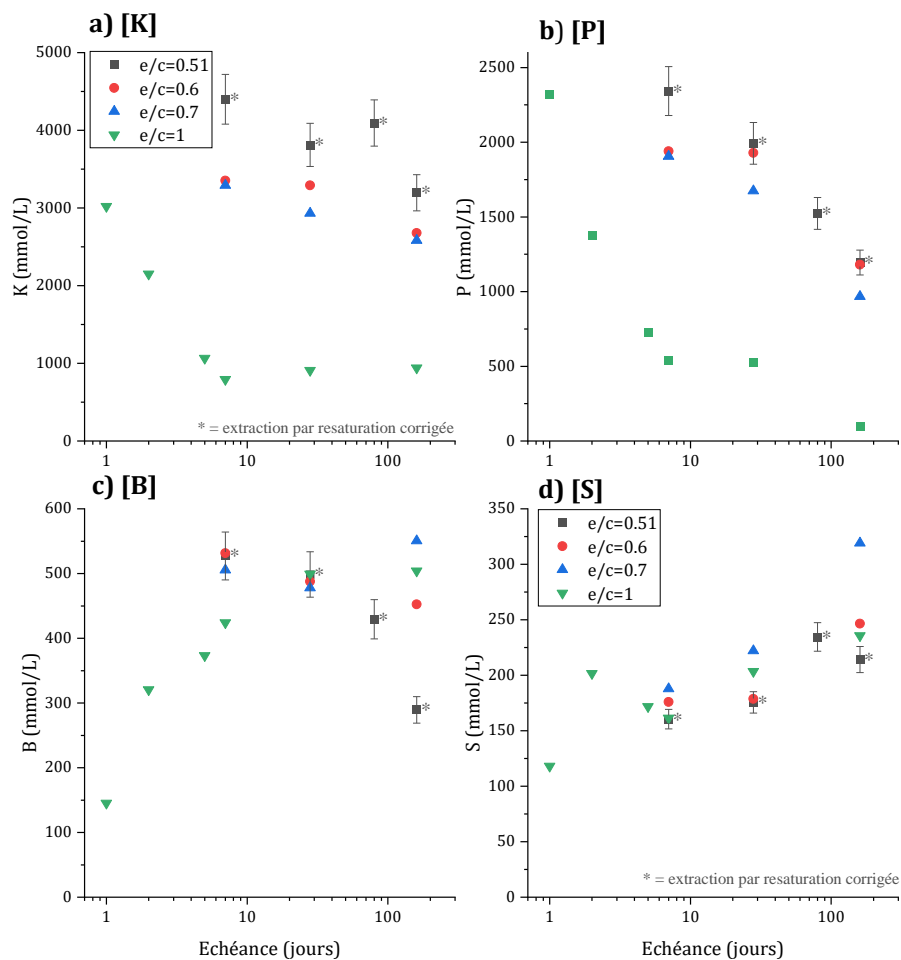


Figure II–21 : évolution temporelle des concentrations élémentaires en K, P, B, S de la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à différents rapports e/c .

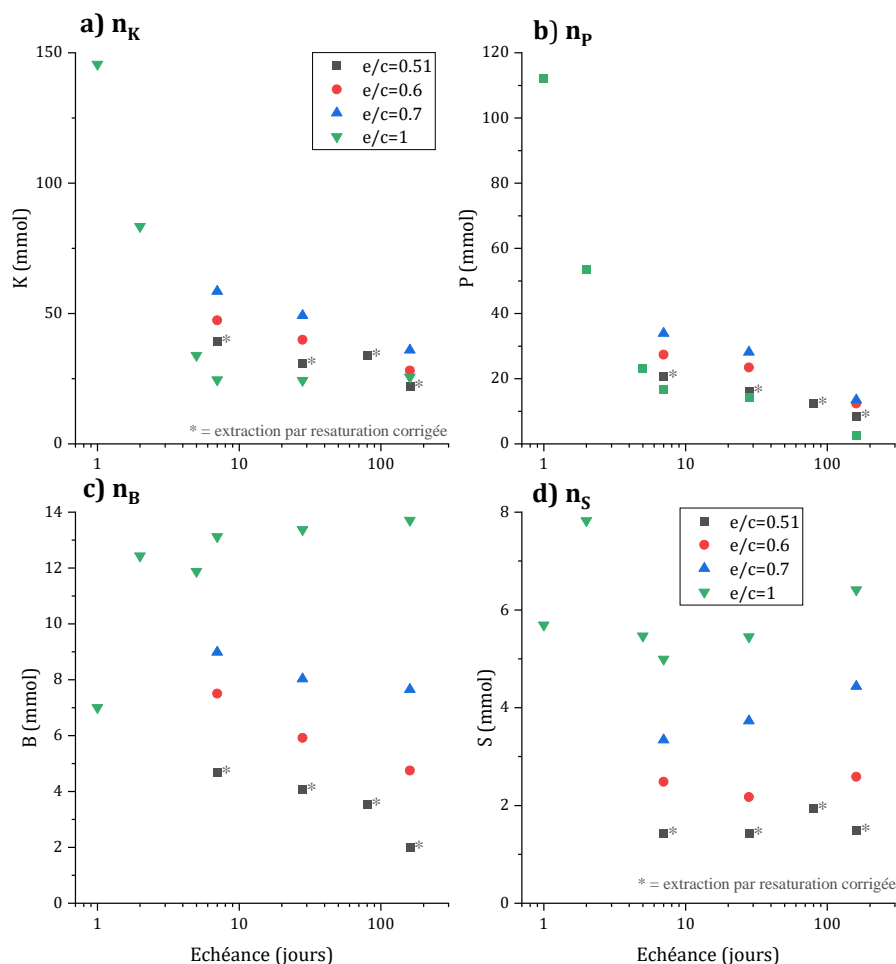


Figure II-22 : évolution temporelle de la quantité molaire de K , P , B , S dans la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à différents rapports e/c (pour un échantillon cimentaire de volume initial égal à 100 mL).

Les concentrations en K et P dans la solution porale sont très élevées au jeune âge puis décroissent au cours du temps. L'amplitude de la chute est importante à $e/c = 1$ (de 3 à 1 mol/L pour K et de 2,3 à 0,15 mol/L pour P), mais plus limitée pour les formulations ayant moins d'eau ($[K] \sim 3$ mol/L et $[P] \sim 1$ mol/L à 160 j). Les quantités molaires de K et P présentes dans la solution porale diminuent clairement au cours de l'hydratation, ce qui indique que la précipitation d'espèces minéralogiques se poursuit sur toute la durée de l'étude.

La Figure II-23 compare ces concentrations et quantités molaires mesurées à l'échéance de 28 j en fonction du rapport e/c des pâtes de ciment. Les variations de ces 2 concentrations en fonction du rapport e/c des pâtes peuvent être décrites par les deux modèles empiriques donnés par les équations (Eq.II.14) et (Eq.II.15). La mesure à $e/c = 0,53$ est exclue lors de l'établissement de la corrélation car c'est un point aberrant sortant des variations statistiques.

$$[K] = (7200 \pm 400) - (6300 \pm 600) * e/c \text{ en mmol/L } (r_A^2 = 0,96 - r_{pred}^2 = 0,91) \text{ (Eq.II.14)}$$

$$[P] = (4400 \pm 700) - (3900 \pm 1100) * e/c \text{ en mmol/L } (r_A^2 = 0,64 - r_{pred}^2 = 0,53) \text{ (Eq.II.15)}$$

L'incertitude de prédiction reste cependant importante.

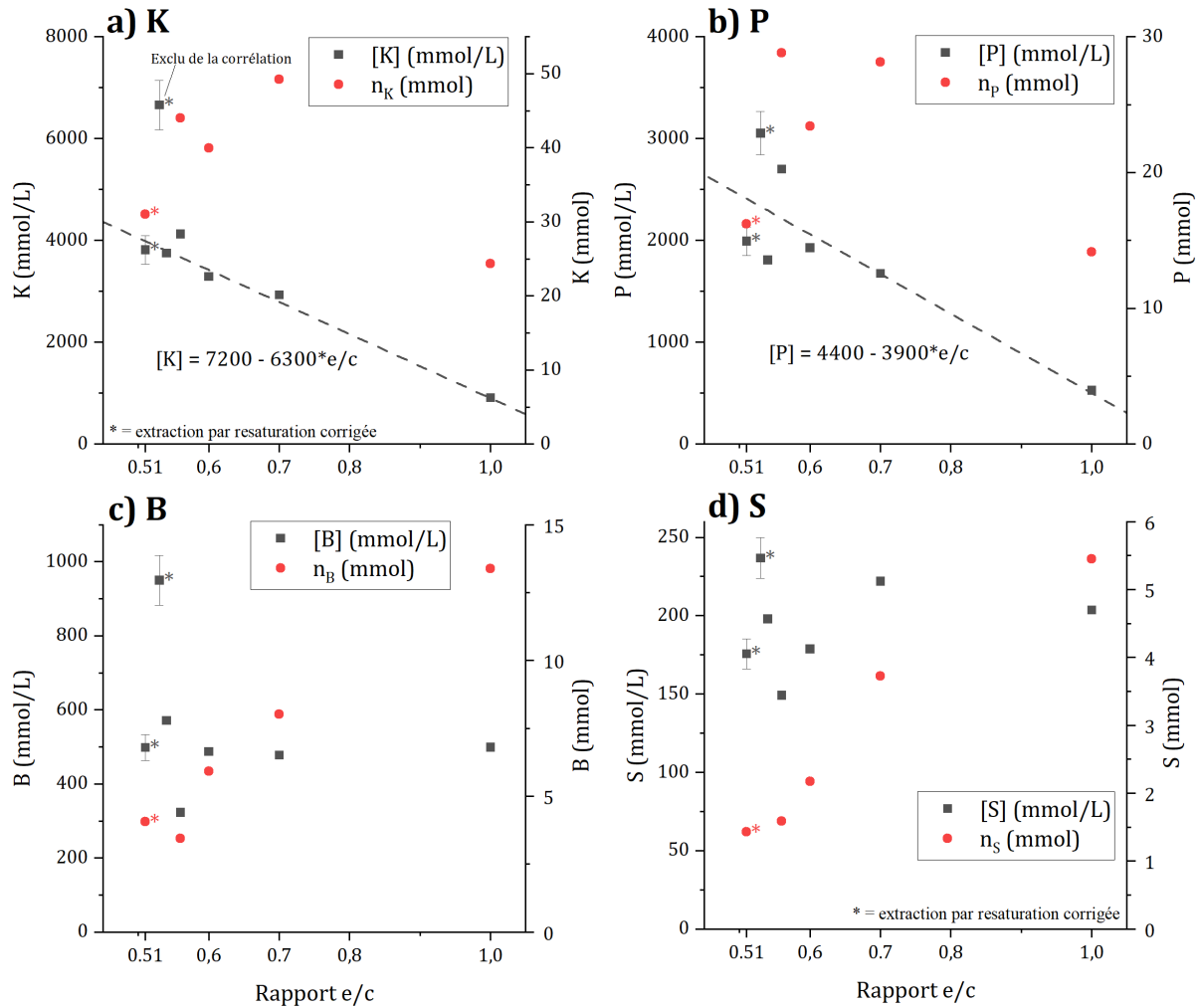


Figure II-23 : évolution en fonction du rapport e/c des concentrations élémentaires et quantités molaires en K, P, B, S de la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à 28 jours d'hydratation (pour un échantillon cimentaire de 100 mL).

Pour tous les rapports e/c , le rapport entre les concentrations en potassium et en phosphore reste compris entre 1,7 et 2, ce qui est significativement différent du rapport K/P égal à 1 du KH_2PO_4 qui se dissout et de la K-struvite qui précipite. Deux processus peuvent contribuer à expliquer ce phénomène :

- le relâchement de potassium par les cendres volantes. Les concentrations mesurées dans les suspensions de cendres volantes (voir § 5.1) restent cependant faibles (de l'ordre de la dizaine de mmol/L) et ne peuvent suffire à expliquer l'écart entre les concentrations de K et P (quelques centaines de mmol/L) observé dans la solution porale des pâtes de ciment.
- la précipitation d'une autre espèce phosphatée que la K-struvite, appauvrie en potassium. Il pourrait s'agir d'une phase de type $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, dont la présence a été suggérée par l'analyse RMN de la pâte de rapport e/c égal à 1.

La concentration en bore dans la solution porale de la formulation à $e/c = 1$ croît avec l'avancement de l'hydratation, jusqu'à atteindre 500 mmol/L à 28 jours. La quantité molaire de bore en solution croît également fortement entre 1 et 2 jours, ce qui peut être expliqué par la dissolution d'un minéral boraté se formant initialement et étant à l'origine de l'effet retardateur de l'acide borique [73]. Après quelques

jours d'évolution, la quantité de bore en solution se stabilise autour de $n = 12 \text{ mmol}$, ce qui reste inférieur à la quantité de bore introduite lors de la préparation de la pâte cimentaire ($n = 17 \text{ mmol}$ dans un échantillon de 100 mL). Il semble donc qu'environ un tiers du bore introduit soit précipité dans la matrice. Pour les rapports e/c inférieurs, la concentration en bore est stable ou légèrement décroissante entre 7 et 160 jours, tandis que la quantité de bore présente en solution n_B décroît significativement. Cela confirme qu'une fraction du bore est bien sous la forme d'un solide dans la matrice cimentaire.

Les concentrations en K, P et B déterminées dans ce travail à $e/c = 1$ et 1 jour d'hydratation sont proches de celles rapportées par Lahalle *et al* [73].

Enfin, pour toutes les formulations étudiées, la concentration des sulfates augmente au cours du temps. En revanche, la quantité de soufre en solution n_S reste constante si l'on tient compte de la réduction de la quantité d'eau dans la porosité.

5.3.3 Concentrations élémentaires en éléments secondaires (Na, Mg, Si, Ca)

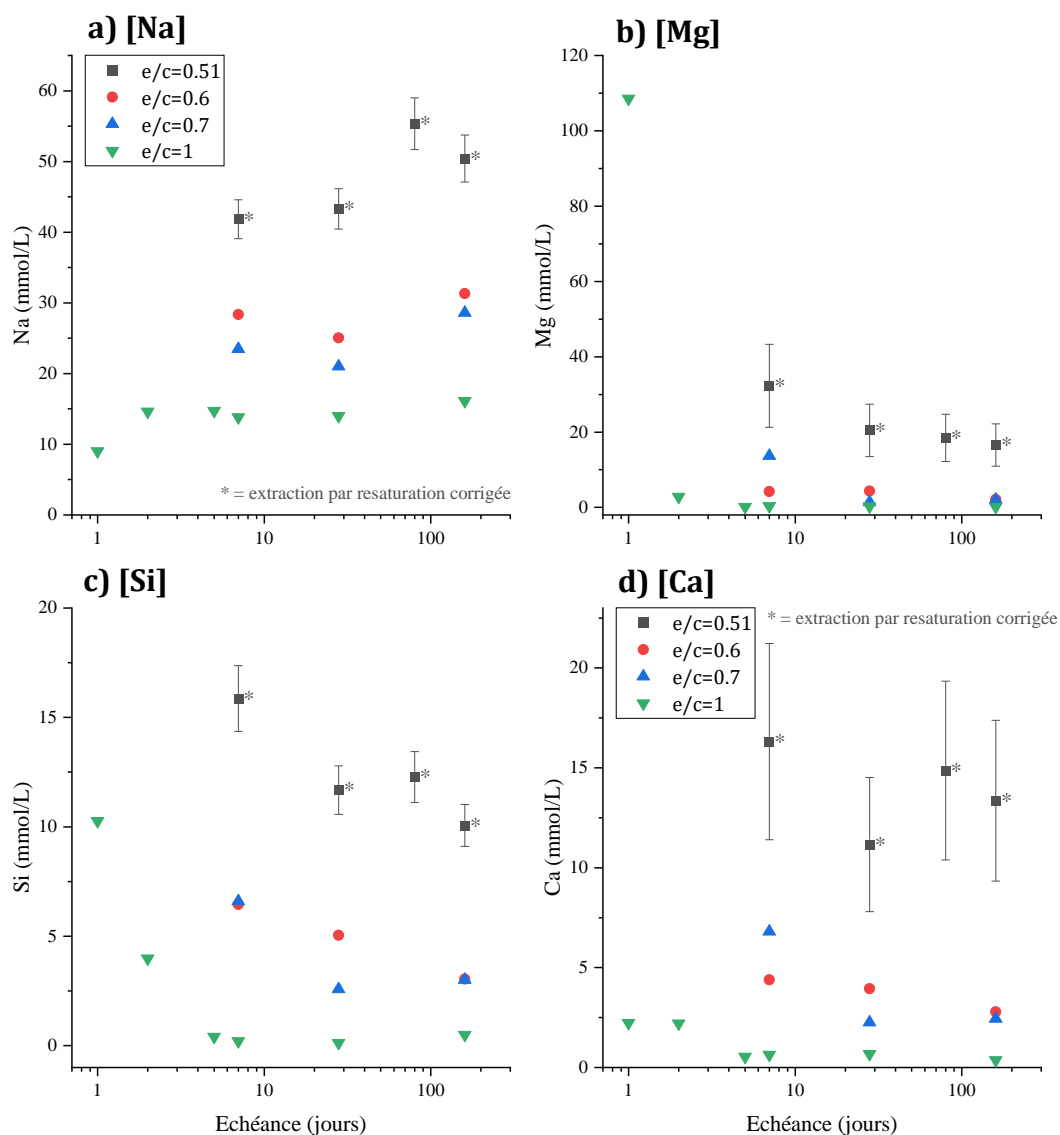


Figure II-24 : évolution temporelle des concentrations élémentaires en Na, Mg, Si, Ca de la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à différents rapports e/c .

La Figure II-24 et la Figure II-25 présentent les mêmes évolutions de concentrations et de quantités de matières en solution pour les éléments mineurs Na, Mg, Si et Ca. Il est à noter que les concentrations mesurées en Al et Fe restent inférieures à la limite de quantification de notre méthode d'analyse et ne peuvent être exploitées.

La concentration en sodium de la solution porale évolue peu entre 7 et 120 j ; par exemple, les valeurs mesurées restent comprises entre 21 et 31 mmol/L pour $e/c = 0,6$ et $e/c = 0,7$. Quel que soit le rapport e/c , la quantité de matière présente en solution est elle aussi relativement stable sur cette période, ce qui s'explique par la faible consommation d'eau sur cette période (l'étape de précipitation massive des hydrates ayant lieu avant 7 j). Pour le rapport e/c le plus élevé ($e/c = 1$), des mesures ont été réalisées à des échéances plus courtes. Elles mettent en évidence une augmentation de concentration entre les échéances 1 j et 2 j, principalement gouvernée par la consommation de l'eau par les réactions d'hydratation.

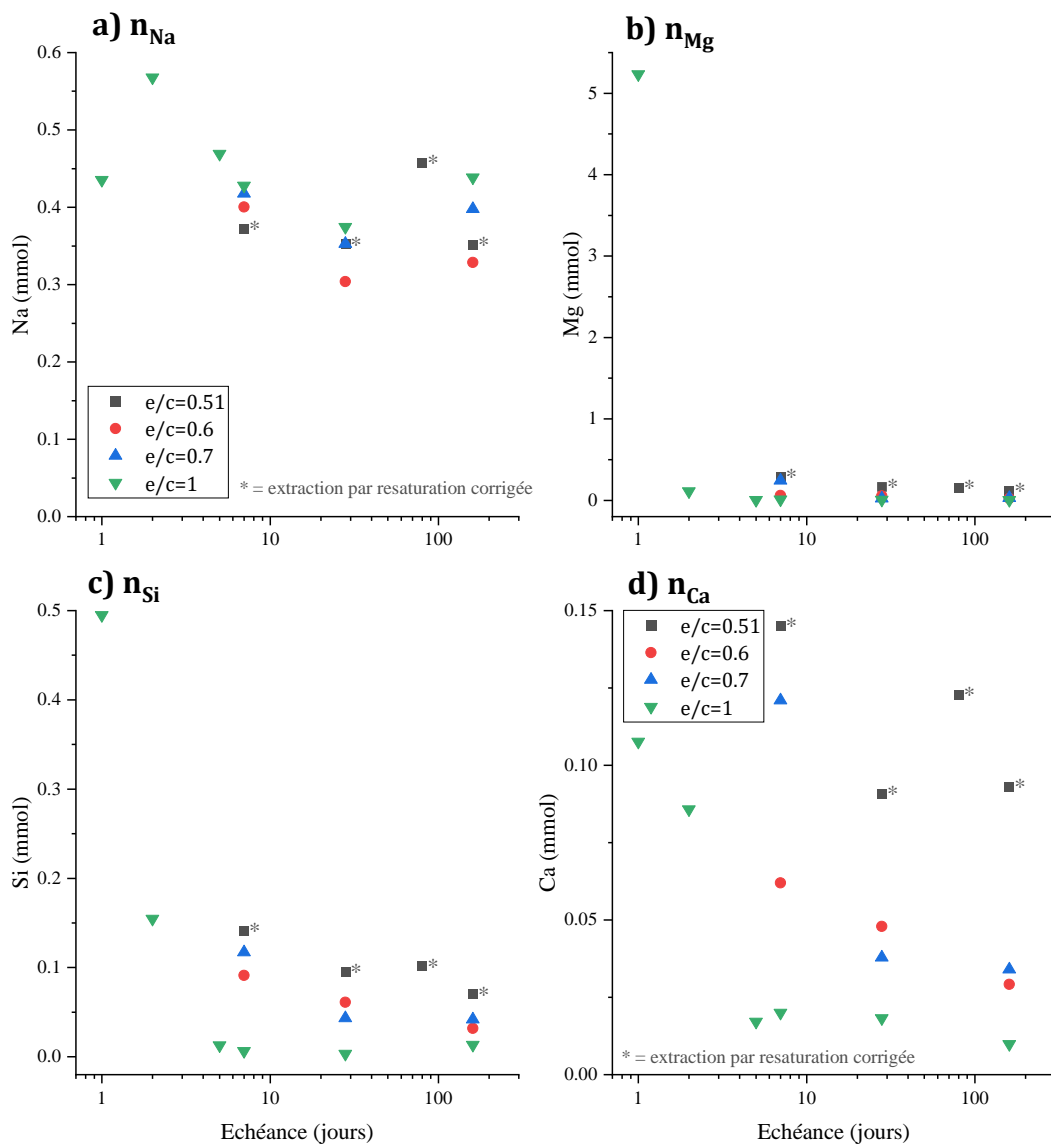


Figure II-25 : évolution temporelle de la quantité molaire de Na, Mg, Si, Ca dans la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à différents rapports e/c (pour un échantillon cimentaire de volume initial égal à 100 mL).

Les concentrations en magnésium, silicium et calcium tendent à diminuer lorsque le temps d'évolution augmente. La diminution des quantités de matière n_{Si} , n_{Ca} et n_{Mg} est plus marquée. Dans le cas du magnésium, elle s'explique par la précipitation de K-struvite dont la vitesse excède celle de la dissolution du MgO. La consommation de Si et Ca indique la précipitation de silicate de magnésium, silicate de calcium et/ou phosphate de calcium, ce qui confirme que les cendres volantes présentent une faible réactivité en matrice phospho-magnésienne [65, 128]. Les produits de réaction des cendres volantes restent peu abondants car ils ne sont pas détectés par les différentes techniques de caractérisation du solide utilisées.

5.4 Synthèse des résultats expérimentaux

L'analyse de la solution porale de pâtes de ciment de rapport e/c compris entre 0,51 et 1 pour des durées d'hydratation allant de 1 à 160 j permet de dégager les conclusions suivantes.

- Le pH de la solution porale tend à se stabiliser après 7 j d'hydratation. Sa valeur est d'autant plus élevée que le rapport e/c de la pâte est grand.
- La solution porale des pâtes de ciment phospho-magnésien est caractérisée par une forte salinité, avec des concentrations élémentaires en K et P supérieures à 1 mol/L au jeune âge. Ce résultat explique la tendance de ces matériaux à former des efflorescences en cas de dessiccation ou de ségrégation [78, 136].
- Même si l'assemblage minéralogique et le pH de la solution interstitielle n'évoluent plus que faiblement après 7 j d'hydratation, une diminution significative des concentrations en potassium et phosphore dans la solution porale est notée sur toute la durée de l'étude (160 j).
- L'évolution relative des concentrations en potassium et phosphore dans la solution porale indique la précipitation d'une phase phosphatée, appauvrie en potassium, en plus de la K-struvite.
- La concentration élémentaire du magnésium dans la solution porale est inférieure d'environ 2 ordres de grandeur par rapport à celle du phosphore et du potassium. Elle chute brutalement entre 1 et 2 j, lors de la précipitation massive des hydrates.
- Un bilan de matière réalisé à partir des concentrations en bore mesurées dans la solution porale des différentes pâtes indique qu'une fraction de cet élément est précipité en phase solide.
- Les cendres volantes relâchent des sulfates et du sodium dans la solution porale dont la quantité n'évolue pas notablement au cours du temps. Elles fournissent également du calcium et du silicium. La diminution de la concentration élémentaire de ces deux espèces au cours du temps témoigne de leur reprécipitation pour former des phases dont la nature reste à confirmer (silicates de magnésium hydratés, hydroxyapatite...). Les cendres volantes présentent donc une faible réactivité dans la matrice phospho-magnésienne.

5.5 Simulations thermodynamiques à l'aide du logiciel GEMS

Les données expérimentales relatives à la minéralogie et la composition de la solution interstitielle de pâtes de ciment MKP après 28 jours d'hydratation ont été comparées à des simulations thermodynamiques réalisées sur systèmes simplifiés. L'objectif des simulations est de déterminer, à l'équilibre thermodynamique, la composition des fractions solides et liquides formées par réaction d'un

mélange équimolaire ($Mg/P = 1$) à 20°C de MgO et KH_2PO_4 (1 mol de chaque composé) avec de l'eau dans un rapport massique e/c donné, en présence ou non d'acide borique. Les calculs sont réalisés à l'aide du code de spéciation géochimique GEMS (Gibbs Energy Minimization Software) [143, 144], avec la base de données thermodynamiques Phosphates (version 19.02) construite par Lothenbach *et al* [112] et contenant les constantes de formation des espèces en solution ainsi que les produits de solubilité des phases minérales du système $\{MgO, K_2O, P_2O_5, H_2O\}$. La description des espèces boratées est limitée par la seule prise en compte de l'acide borique $B(OH)_3$ et des ions borates BO_2^- . Le modèle de Debye Hückel étendu est utilisé pour la correction de force ionique. Il est bien adapté pour calculer des coefficients d'activité pour des forces ioniques inférieures à 10^{-1} mol/kg. Dans la suite, ces forces ioniques pourront être dépassées, en particulier, pour les faibles rapports e/c et/ou en présence de bore. Les simulations réalisées doivent donc être considérées avec précaution et ont pour principal objectif d'indiquer des tendances en fonction des hypothèses réalisées.

5.5.1 Influence du rapport e/c sur le pH d'équilibre

Lorsque les simulations sont réalisées en l'absence de bore, le pH de la solution croît avec le rapport e/c , de 7,2 à $e/c = 0,512$ jusqu'à 11,7 à $e/c = 1$ (Figure II-26). L'augmentation est rapide jusqu'à $e/c = 0,6$, puis tend vers une valeur plateau à $e/c \geq 0,7$. Les valeurs calculées sont relativement proches des valeurs mesurées à faible ou fort rapport e/c . En revanche, pour les rapports e/c intermédiaires (0,56, 0,6, 0,7), les pH calculés sont très supérieurs aux pH expérimentaux. Cet écart pourrait résulter de la trop grande simplification du système dans la mesure où les cendres volantes et l'acide borique ont été négligés.

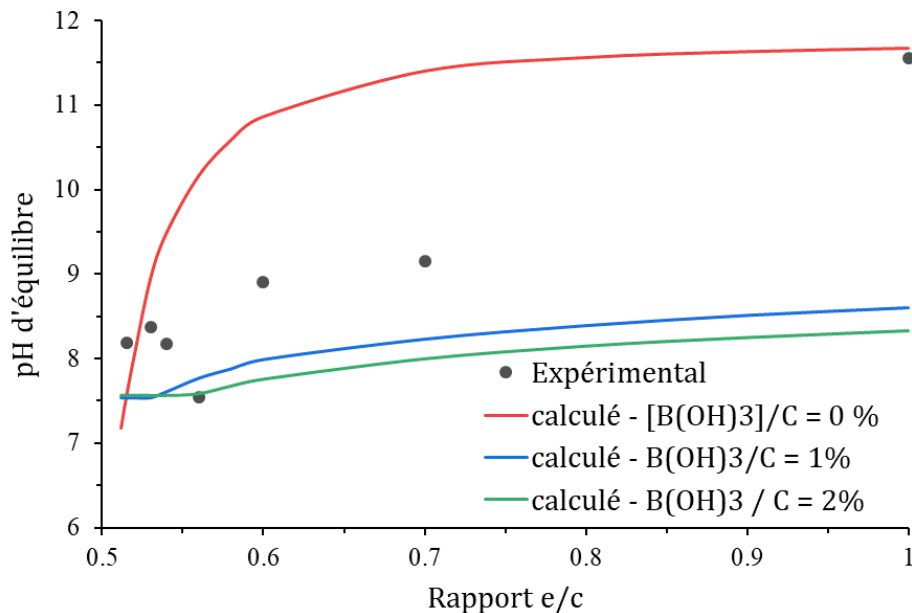


Figure II-26 : évolution du pH en fonction du rapport e/c d'après les mesures expérimentales et les simulations thermodynamiques GEMS à différentes concentrations en acide borique.

Les essais de mise en suspension des cendres volantes présentés en § 5.1 ont montré qu'en contact avec l'eau, les cendres volantes relâchent des alcalins qui conduisent à une augmentation du pH de la solution. La présence des cendres volantes ne permet donc pas d'expliquer pourquoi le pH expérimental est inférieur au pH calculé.

En revanche, l'acide borique, introduit dans les systèmes réels comme retardateur de prise, n'est que partiellement précipité dans les pâtes de ciment (voir § 5.3). Le bore résiduel en solution pourrait

contribuer à limiter l'augmentation de pH. Pour tester cette hypothèse, des simulations complémentaires ont été réalisées en considérant la présence d'acide borique à hauteur de 2% (comme dans les pâtes), ou 1% de la masse de ciment. La base de données thermodynamiques ne comporte pas de phases minérales boratées. Dans les calculs, le bore reste donc en solution, sous les formes $B(OH)_3$ ou BO_2^- selon le pH. Les résultats obtenus (Figure II-26) mettent en évidence un fort effet tampon du bore, avec une réduction de l'intervalle de variation du pH (de 7,6 à 8,3 pour $B(OH)_3/c = 2\%$, de 7,5 à 8,6 pour $B(OH)_3/c = 1\%$), et des valeurs de pH calculé qui restent inférieures aux valeurs expérimentales (sauf à $e/c = 0,56$). Les simulations, qui restent très imparfaites, indiquent que le bore pourrait jouer un rôle important sur le contrôle du pH de la solution porale des pâtes de ciment. Pour affiner les calculs, il serait nécessaire d'avoir une meilleure description de la spéciation du bore, en intégrant à la base de données thermodynamiques les polyanions boratés $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_5O_6(OH)_4^-$ et $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ qui peuvent exister en proportions significatives dans les milieux faiblement basiques en présence de concentrations élevées en bore [145, 146, 147], mais également les phases phospho-boratées susceptibles de précipiter en pâte cimentaire. Ces dernières restant mal connues [73], la lünebergite ($Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$) pourrait être considérée en première approche.

Lothenbach *et al* [112] ont également étudié à l'aide de simulations thermodynamiques l'influence de la teneur en eau sur le pH de système comportant $MgCl_2$ et KH_2PO_4 en quantités équimolaires. Les pH rapportés (autour de 7 à $e/c \sim 0,5$, de 8 à $e/c \sim 5$ et 11 à $e/c \sim 100$) sont inférieurs à ceux obtenus dans ce travail à même rapport e/c , ce qui peut s'expliquer par la source de magnésium utilisée ($MgCl_2$) qui est beaucoup plus acide que la périclase MgO. Lahalle *et al* [125] ont mesuré à $e/c = 0,56$ dans une formulation avec cendres volantes un pH entre 7,8 et 9, ce qui est en bon accord avec nos résultats. Il en est de même des travaux de Bouhier *et al* [35] qui indiquent un pH de 8,4 pour un mortier élaboré à partir d'un ciment MKP de même composition que dans cette étude, avec un rapport $e/c = 0,51$. Cette valeur de pH est en bon accord avec nos mesures expérimentales mais diffère aussi de la simulation thermodynamique.

5.5.2 Minéralogie du système

Lorsque les simulations sont réalisées en l'absence de bore, les phases solides présentes à l'équilibre thermodynamique sont les suivantes (Figure II-27 gauche).

- La K-struvite $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ est très largement majoritaire : elle représente plus de 99,7 %_{mol} du solide total quel que soit le rapport e/c . Sa quantité décroît très faiblement lorsque le rapport e/c augmente.
- Des traces de newberyite $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (au maximum 0,01 %_{mol}) sont observées si le rapport e/c est inférieur à 0,52. Dans ces conditions, le pH est légèrement supérieur à 7, ce qui est proche de la limite supérieure du domaine de stabilité de la newberyite (voir § 2.1). L'augmentation de pH induite par celle du rapport e/c provoque en revanche une déstabilisation de cette phase.
- De façon opposée, des traces de brucite $Mg(OH)_2$ ($< 5,10^{-6}$ %_{mol}) sont présentes lorsque le rapport e/c est supérieur ou égal à 0,9, conditions pour lesquelles le pH est le plus élevé ($pH \geq 11,6$). La diminution du rapport e/c provoque une diminution du pH, ce qui déstabilise la brucite.
- Enfin, la bobierite $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ précipite pour des rapports e/c compris entre 0,515 et 1, mais sa quantité, qui tend à augmenter avec le rapport e/c , reste très faible (au maximum 0,08%_{mol} à $e/c = 1$).

Des tendances similaires ont été observées par Lothenbach *et al* [112] concernant la diminution de la fraction de K-struvite lorsque le rapport e/c augmente, la présence de newberyite aux faibles rapports e/c et celle d'une phase d'orthophosphate de magnésium aux rapports e/c élevés (cattiite $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ au lieu de la bobierite $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ considérée dans ce travail). La brucite n'est observée que pour les pH les plus élevés.

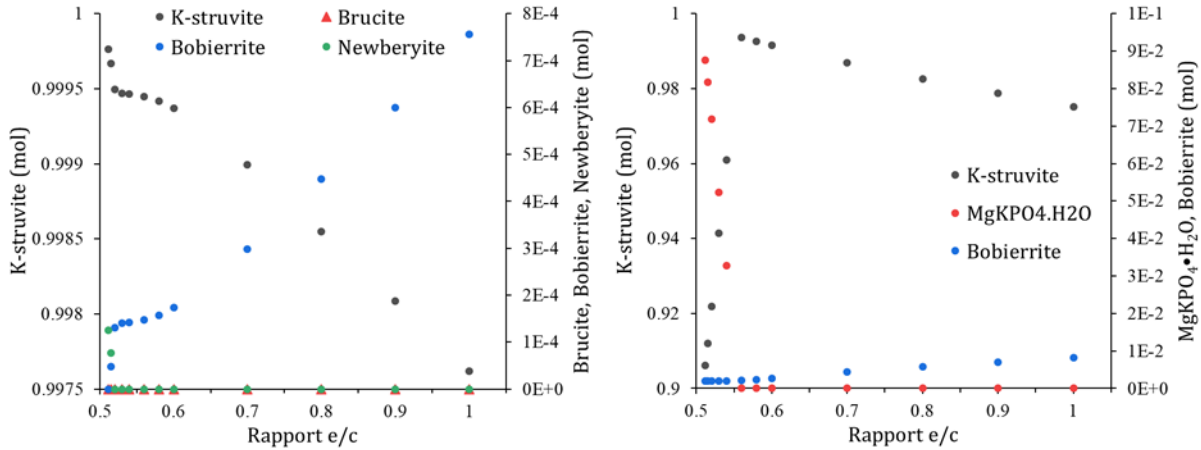


Figure II-27 : évolution de la composition minéralogique en fonction du rapport e/c d'après les simulations thermodynamiques GEMS. Gauche : $B(OH)_3/c = 0\%$, droite : $B(OH)_3/c = 2\%$.

La prise en compte de l'acide borique dans les calculs influe non seulement sur le pH de la solution interstitielle, mais également sur l'assemblage minéralogique obtenu (Figure II-27 droite). La K-struvite reste toujours très largement majoritaire ($> 90,6\%_{mol}$) quel que soit le rapport e/c . Du fait du domaine restreint de variation du pH (de 7,6 à 8,3), la newberyite et la brucite ne sont plus formées. La bobierite est en revanche observée à tous les rapports e/c étudiés, en faible quantité (au maximum $0,8\%_{mol}$) qui tend à croître avec le rapport e/c . Les calculs prévoient également la précipitation d'une forme déshydratée de la K-struvite, $MgKPO_4 \cdot H_2O$, pour les rapports e/c les plus faibles ($\leq 0,54$). Dans ces conditions, le volume de solution porale est maintenu constant ($\approx 10,7$ mL) par la libération d'eau résultant de la déshydratation partielle de la K-struvite.

Ces résultats de simulation peuvent être confrontés à l'expérience :

- La K-struvite est bien le principal produit d'hydratation. Toutefois, les analyses par RMN du ^{31}P indiquent la présence de phases secondaires en teneur significative (phase amorphe à $e/c = 0,51$).
- La brucite et la newberyite ne sont pas observées dans les échantillons de pâte de ciment. Cela n'est cependant pas en contradiction avec les simulations réalisées en l'absence de bore dans la mesure où les teneurs qui pourraient être attendues sont inférieures aux limites de détection des méthodes de caractérisation utilisées.
- Le spectre RMN du ^{31}P de la pâte de ciment de rapport $e/c = 1$ possède un épaulement qui pourrait être attribué à la présence de bobierite. La teneur de cette phase serait alors supérieure à celle prédite par les simulations.

5.5.3 Concentrations élémentaires dans la solution interstitielle

Les concentrations totales en K, P et Mg calculées à l'équilibre thermodynamique sont présentées sur la Figure II–28, en considérant ou non la présence d'acide borique dans la formulation.

- En l'absence de bore, les concentrations décroissent rapidement quand le rapport e/c augmente. Les concentrations en K et en P sont les plus élevées, avec un rapport $[K]/[P]$ compris entre 1,7 et 2. La concentration en Mg est inférieure d'environ 2 ordres de grandeur.
- La présence de bore entraîne une forte augmentation des concentrations en solution (d'un à deux ordres de grandeur). Celle-ci résulte de plusieurs facteurs :
 - une modification du pH qui joue sur la solubilité des hydrates,
 - et surtout, la présence de concentrations élevées d'ions borate (ou polyborate) en solution lorsque le pH devient basique, qui nécessite la présence de concentrations élevées en cations pour assurer l'électroneutralité.

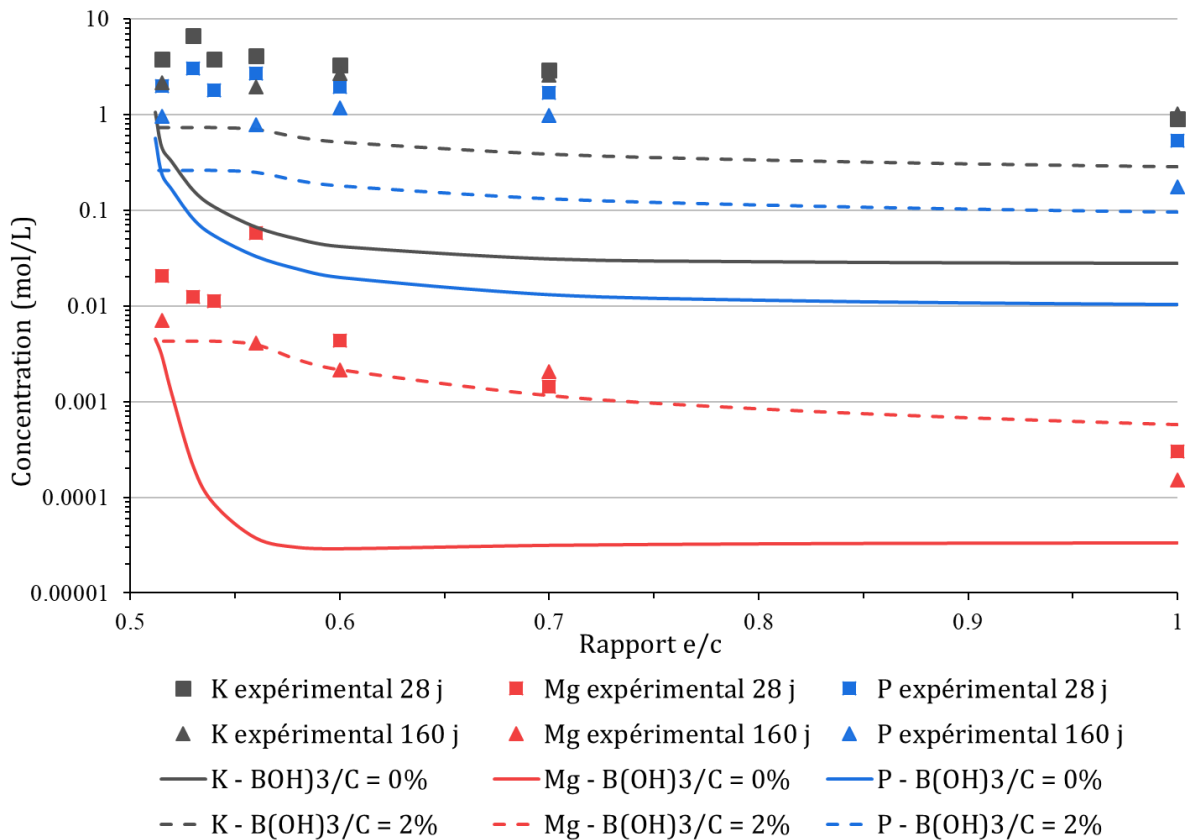


Figure II–28 : évolution des concentrations élémentaires en K, P et B dans la solution interstitielle en fonction du rapport e/c . Points : données expérimentales à 28 et 160 jours d'hydratation – Lignes : simulations thermodynamiques GEMS à $B(OH)_3/c = 0\%$ et 2% .

Les concentrations mesurées expérimentalement sur les pâtes âgées de 28 j restent dans l'ensemble très supérieures aux concentrations calculées (Figure II–28). Il en est de même des concentrations déterminées à l'échéance de 160 j. Il n'est pas exclu que le protocole expérimental d'extraction de la solution porale modifie la composition de la solution porale, la pression de 300 MPa appliquée pouvant solubiliser des espèces [117]. Cependant, les écarts de concentration observés dans le cas d'une pâte de

ciment Portland sont de l'ordre de 4 à 9% selon que la solution est extraite en appliquant une pression de 60 ou 330 MPa [118]. Ces écarts sont trop faibles pour expliquer les différences entre valeurs calculées et valeurs expérimentales. Nous pouvons donc en conclure que les solutions extraites restent sursaturées par rapport aux phases précipitées, ce qui constitue une différence importante par rapport aux pâtes de ciment Portland pour lesquels la chimie de la solution porale est rapidement à l'équilibre thermodynamique avec les hydrates [148].

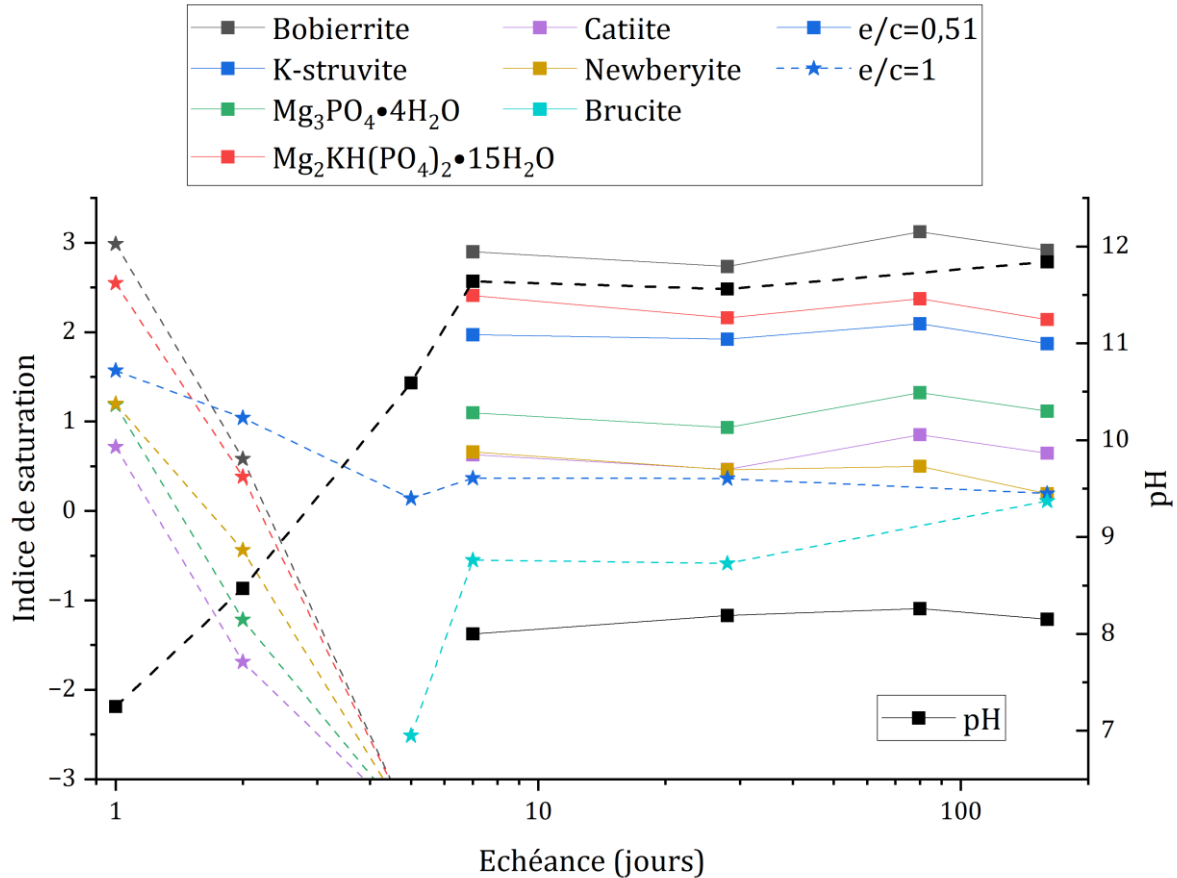


Figure II-29 : évolution des indices de saturation dans les solutions porales d'une pâte de ciment MKP à $e/c=0,51$ et 1 en fonction de l'échéance d'hydratation. Calcul réalisé en considérant les espèces K^+ , HPO_4^{2-} et Mg^{2+} à pH fixé et $25^\circ C$.

Un calcul des indices de saturation de la solution porale par rapport aux minéraux d'intérêt a été réalisé en utilisant le logiciel de spéciation géochimique CHES (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces) [149] avec la base de données chess.tdb établie à partir de la base étendue du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) (version 8.06), complétée avec les espèces phosphatées d'intérêt de la base Phosphates établie par Lothenbach *et al* [112] ainsi que les espèces aqueuses polyboratées [150]. Les concentrations indiquées sont les concentrations totales dans le système ; seules les espèces K^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} et $B(OH)_3$ sont considérées. Le pH est fixé à la valeur expérimentale mesurée et la température à $25^\circ C$. La précipitation d'espèces minérales est interdite de façon à éviter une variation des concentrations en solution et les indices de saturation des différents minéraux sont calculés. En première approche, le modèle B-dot [151] est utilisé pour estimer les coefficients d'activité des différentes espèces. Ce modèle, qui est une extension du modèle de Debye-Hückel, permet de prendre en considération les interactions électrostatiques et stériques et est considéré comme raisonnablement précis pour la prédiction des activités des ions Na^+ et Cl^- jusqu'à des concentrations autour de 1 mol/kg et pour des concentrations jusqu'à $0,3$ à 1 mol/kg pour les autres espèces. Il a

l'avantage d'être beaucoup plus simple à utiliser que le modèle de Pitzer qui serait cependant plus approprié au vu des concentrations très élevées en potassium et phosphates.

La Figure II-29 présente l'évolution des indices de saturation des solutions interstitielles de la pâte de ciment MKP de rapports $e/c = 0,51$ et 1 en fonction du temps. La sursaturation diminue progressivement au cours du temps, mais l'équilibre reste non atteint à la dernière échéance de caractérisation. Ainsi, à $e/c = 0,51$, l'indice de sursaturation de la K-struvite diminue très légèrement mais reste élevé après 160 jours d'hydratation ($IS \sim 1,9$). L'augmentation du rapport e/c provoque une évolution plus rapide vers l'équilibre thermodynamique, avec un indice de saturation décroissant rapidement pour la K-struvite, de $1,6$ à 1 j à $0,2$ après 160 j.

En résumé, nous retiendrons de ces premières simulations qu'il est compliqué de rendre de compte de l'évolution de la composition de la solution porale dans les premiers mois de l'hydratation à l'aide d'un modèle thermodynamique. Cette complexité résulte de plusieurs facteurs.

- La description de l'assemblage minéralogique au sein des pâtes de ciment présente des lacunes. Même si elles sont minoritaires, certaines des phases hydratées, amorphes ou de faible cristallinité, demeurent mal caractérisées dans les pâtes à faible rapport e/c et/ou contenant de l'acide borique. En conséquence, la base de données thermodynamiques utilisée reste incomplète.
- La forte demande chimique en eau des pâtes de ciment phospho-magnésien conduit à des volumes de solution porale résiduelle qui peuvent devenir très faibles. En conséquence, les concentrations élémentaires en solution deviennent très élevées et le modèle de correction de force ionique de Debye Hückel étendu, simple d'utilisation, devient inadapté. L'utilisation d'un modèle de Pitzer serait plus appropriée mais les paramètres ne sont pas tous connus pour les espèces du système étudié.
- Les cendres volantes présentent une faible réactivité qui reste mal décrite.
- La cinétique de précipitation des hydrates semble lente au regard de la dissolution des phases cimentaires.

6 Estimation de la composition de la solution porale d'une pâte de ciment de rapport $e/c=0,51$ après 28 jours d'hydratation

La finalité de ce chapitre (voir § 2.4) est d'établir les caractéristiques à 28 j de la solution porale du mortier phospho-magnésien dont les paramètres de formulation sont les suivants : $Mg/P = 1$, $e/c = 0,51$, $B(OH)_3/c = 2\%$, $CV/c = 1$, $s/c = 1$. Cette partie a donc pour objectif :

- d'estimer la composition de cette solution à partir des résultats obtenus pour des matériaux plus riches en eau,
- d'établir un protocole pour la reconstituer.

6.1 Bilan des mesures expérimentales et établissement d'une composition de solution

Il n'est pas possible d'extraire directement par pressage la solution porale des pâtes ou mortiers de rapport $e/c = 0,51$, le volume de solution recueillie étant trop faible (voir Tableau II-8). En conséquence, des mesures expérimentales obtenues pour 2 conditions différentes sont utilisées afin d'estimer la composition de cette solution :

- extraction après resaturation à $e/c = 0,51$ (2 extractions),
- extraction par pressage sur des pâtes de rapport e/c supérieur à 0,51.

Des corrections sont établies pour tenir compte du changement de protocole (voir § 4) ou de l'augmentation du rapport e/c (voir § 5). Les valeurs de pH et de concentrations élémentaires en K et P estimées à partir des deux méthodes apparaissent en bonne adéquation (Tableau II-15). Deux tests statistiques (comparaison des variances et comparaison des moyennes, non détaillés ici) permettent de conclure qu'avec un niveau de confiance de 95%, les populations dont sont extraits les résultats fournis par les deux méthodes peuvent être considérés comme identiques. Nous pouvons donc retenir les estimations suivantes :

$$pH = 8,1 \pm 0,4 \quad [K] = 3950 \pm 600 \text{ mmol/L} \quad [P] = 2230 \pm 680 \text{ mmol/L}$$

Les incertitudes sont calculées avec un niveau de confiance de 95% en utilisant la variance intraclasse estimée à partir des deux échantillons.

Tableau II-15 : comparaison des estimations du pH et de concentrations élémentaires en potassium et phosphore dans une pâte de ciment de rapport e/c 0,51 à l'échéance de 28 j. Les incertitudes sont calculées pour un niveau de confiance de 95%.

Protocole	pH	K (mmol/L)	P (mmol/L)
Correction des valeurs obtenues par extraction après resaturation à e/c 0,51	$8,0 \pm 0,3$	3900 ± 680	2050 ± 350
Correction des valeurs obtenues par extraction par pressage sur pâtes de rapport $e/c > 0,51$	$8,1 \pm 0,4$	3990 ± 500	2410 ± 900

Chapitre II : Composition de la solution porale d'une pâte de ciment phospho-magnésien

Dans le cas des éléments B, S, Na, Mg, Si et Ca, il n'a pas été possible d'établir de modèle de bonne qualité décrivant l'évolution de la concentration en solution en fonction du rapport e/c . C'est donc le jeu de données obtenu par extraction de pâtes de rapport $e/c = 0,51$ après resaturation qui est utilisé pour réaliser les estimations. Les concentrations élémentaires obtenues pour la solution porale de la pâte de rapport $e/c 0,51$ extraite par pressage sont les suivantes :

$$[B] = 513 \pm 83 \text{ mmol/L}$$

$$[S] = 172 \pm 22 \text{ mmol/L}$$

$$[Na] = 43 \pm 7 \text{ mmol/L}$$

$$[Mg] = 26 \pm 18 \text{ mmol/L}$$

$$[Si] = 13 \pm 3 \text{ mmol/L}$$

$$[Ca] = 13 \pm 10 \text{ mmol/L}$$

La solution contient également des traces d'Al et de Fe, mais celles-ci n'ont pu être quantifiées.

Au bilan, les mesures expérimentales effectuées et l'utilisation des formules de correction permettent d'établir la composition de la solution porale suivante (Tableau II-16) :

Tableau II-16 : composition établie de la solution porale d'un échantillon de pâte cimentaire de ciment MKP ($Mg/P=1$, $e/c=0,51$, $B(OH)_3/c=2\%$, $CV/c=1$, 28 jours de prise).

Composition (mmol/L sauf pH)								
pH	$[K^+]$	$[PO_4^{3-}]$	$[B(OH)_3]$	$[SO_4^{2-}]$	$[Na^+]$	$[Mg^{2+}]$	$[SiO_2]$	$[Ca^{2+}]$
8,1	3950	2230	510	170	43	26	13	13
$\pm 0,4$	± 600	± 680	± 80	± 20	± 7	± 18	± 3	± 10

La composition théorique de la solution présentée dans le Tableau II-16 ne prend pas en compte la contrainte d'électroneutralité d'une composition réelle de solution. Un calcul de balance électrique a été réalisé en utilisant le logiciel CHESS dans les mêmes conditions que celles détaillées au § 5.5.

Le calcul fait apparaître un déséquilibre électrique, avec un excès de charges négatives dans la solution de l'ordre de 850 meq/L . Par ailleurs, comme attendu, la solution est sursaturée par rapport à un grand nombre de minéraux, dont la K-struvite (Tableau II-17). A l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite (Tableau II-18), les concentrations calculées de Mg, K et P dans la solution porale d'une pâte de ciment de rapport $e/c = 0,515$ sont environ 10 fois inférieures, comme détaillé au § 5.5.

Tableau II-17 : indices de saturation de la solution porale théorique par rapport aux minéraux d'intérêt ($IS > 0$: solution sursaturée, $IS = 0$: solution à l'équilibre thermodynamique, $IS < 0$: solution sous-saturée) ($T = 25^\circ\text{C}$).

Indice de saturation					
Hydroxylapatite	12,42	Nobleite	0,534	Gypse	-1,671
Whitlockite	6,376	Cattiite	0,4779	Anhydrite	-1,847
Bobierrite	2,748	Hydroboracite	0,1358	KH_2PO_4	-2,027
$\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	2,221	Arcanite	0,04838	Bassanite	-2,492
Ulexite	2,069	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	-0,1421	Borax	-2,589
K-struvite	1,894	Syngenite	-0,3057	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	-2,66
$\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,884	Phosphorösslerite	-0,3735	Hexahydroborite	-2,732
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,9479	Acide borique	-0,6147	Sborgite	-2,885
Inyoite	0,7988	Colemanite	-0,996		
Newberyite	0,5465	Aphthitalite	-1,593		

Tableau II-18 : composition calculée de la solution porale à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite (mélange $\{\text{MgO}, \text{KH}_2\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}\}$ à $\text{Mg}/\text{P}=1$ et $e/c=0,515$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Composition (mmol/L sauf pH)			
pH	$[\text{K}^+]$	$[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{Mg}^{2+}]$
7,5	350	184	2,7

6.2 Préparation de solutions porales synthétiques

Pour la suite des essais, deux solutions porales synthétiques sont préparées :

- la solution référencée « SIM MKP », simulant la solution interstitielle à 28 j d'une pâte de ciment de rapport molaire $\text{Mg}/\text{P} = 1$ et de rapports massiques $e/c = 0,51$, $\text{CV}/c = 1$, $\text{B}(\text{OH})_3/c = 0,02$,
- une solution simplifiée, notée « SIM équilibre K-str », reproduisant la composition à l'équilibre d'une pâte de ciment de mêmes rapports $\text{Mg}/\text{P} = 1$, $e/c = 0,515$, mais exempte de cendres volantes et d'acide borique.

Dans le premier cas, les concentrations des espèces majeures sont ajustées dans l'intervalle de confiance précédemment établi (Tableau II-16) afin d'assurer l'électroneutralité et de conserver un pH proche de 8.1. La concentration en silicium est négligée en première approche car elle est très faible, afin de simplifier la solution. La concentration en sodium doit être ajustée à une valeur supérieure à la valeur mesurée pour conserver l'équilibre électrique et le pH de consigne. Les solutions à reproduire sont définies dans le Tableau II-19.

Tableau II-19 : composition des solutions porales synthétiques « SIM MKP » (simulant la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $e/c=0,51$, $B(OH)_3/c=2\%$, $CV/c=1$) à 28 j d'hydratation) et « SIM éq K-str » (simulant la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $e/c=0,51$) à l'équilibre thermodynamique).

Composition (mmol/L sauf pH)	pH	[K ⁺]	[PO ₄ ³⁻]	[B(OH)]	[SO ₄ ²⁻]	[Na ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]
SIM MKP	8,0	3860	1980	540	185	188	28	13
SIM éq K-str	7,5	350	184	0	0	0	2,7	0

Les sels utilisés et les masses à peser sont répertoriés dans le Tableau II-20. Le protocole de préparation est le suivant :

- introduction de K_2HPO_4 et KH_2PO_4 dans $V = 1L$ d'eau ultrapure, mélange pendant 15 minutes sous agitation magnétique,
- ajout, le cas échéant, de H_3BO_3 , poursuite du mélange pendant 15 min.
- ajout des sels restants et maintien de l'agitation pendant 24 h.

Tableau II-20 : masses à peser pour préparer 1 L des solutions porales synthétiques « SIM MKP » et « SIM «éq K-str ».

Pour $V = 1L$ d'eau		SIM MKP		SIM éq K-str	
		n (mmol)	m (g)	n (mmol)	m (g)
K_2HPO_4	GPR Rectapur de VWR, $\geq 97\%$	1780	310	166	28,9
KH_2PO_4	Merck, $\geq 99,5\%$	200	27,2	18	2,45
H_3BO_3	Normapur de VWR, $\geq 99,8\%$	540	33,4		
Na_2SO_4	Normapur de VWR, $\geq 99,9\%$	94	13,4		
K_2SO_4	Rectapur de VWR, $\geq 99,6\%$	50	8,71		
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Normapur de VWR, $\geq 99,9\%$	28	6,90	2,7	0,67
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Normapur de VWR, $\geq 99,0\%$	13	2,24		

La solution « SIM éq K-str » reste limpide. Son pH, de 7,8, est très légèrement supérieur à la valeur attendue de 7,5. Les concentrations mesurées 1, 14 et 43 jours après la préparation de la solution ne sont pas significativement différentes des concentrations ciblées, ce qui témoigne d'une stabilité de la solution sur la durée de l'étude. En revanche, un précipité blanc apparaît après la dissolution de tous les réactifs lors de la préparation de la solution « SIM MKP » ; le pH reste fixé à 8,0. Juste après la préparation de la solution et jusqu'à 35 jours, les concentrations en P, B et S restent très proches des valeurs visées (Figure II-30). Une diminution significative des concentrations en K, Na, Mg et Ca se produit ($de -13\%$ pour [K] jusqu'à -66% pour [Ca]) dès la préparation de la solution, ces concentrations sont ensuite relativement stables. Le diffractogramme du précipité formé dans la solution

(Figure II–31) témoigne d'une faible cristallinité. Des pics de diffraction indiquent néanmoins la présence de KH_2PO_4 .

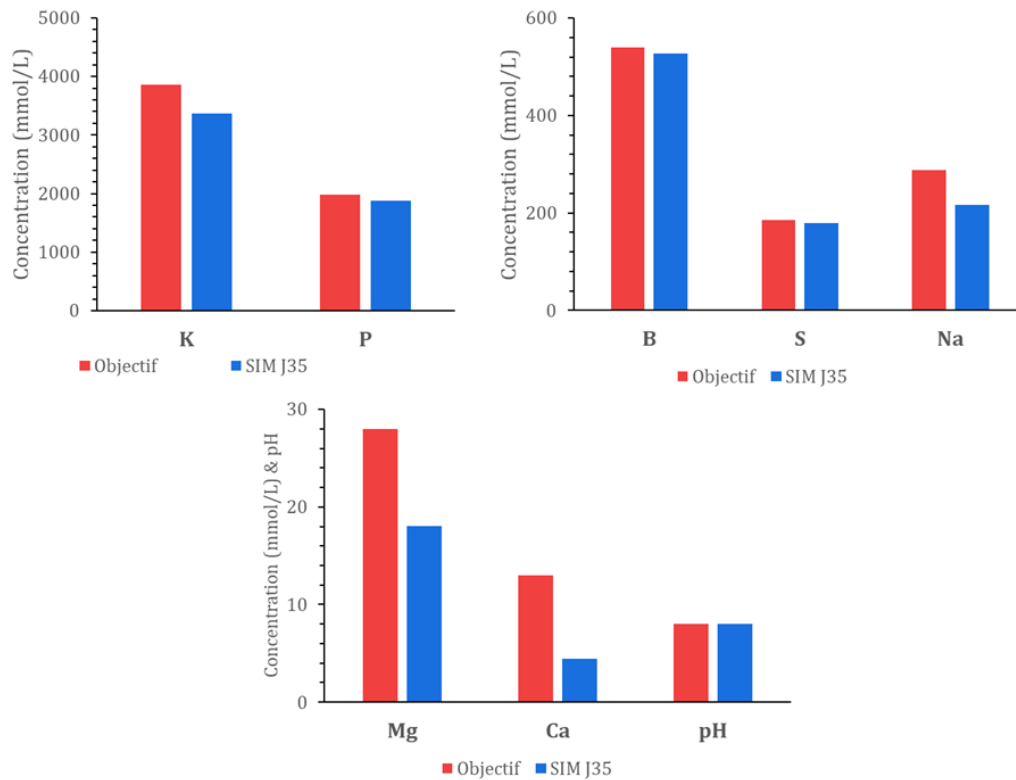


Figure II–30 : évolution de la composition de la solution « SIM MKP » après sa préparation (objectif : concentrations théoriques attendues, – SIM J35 : concentrations élémentaires mesurées dans la solution synthétique 35 jours après sa préparation).

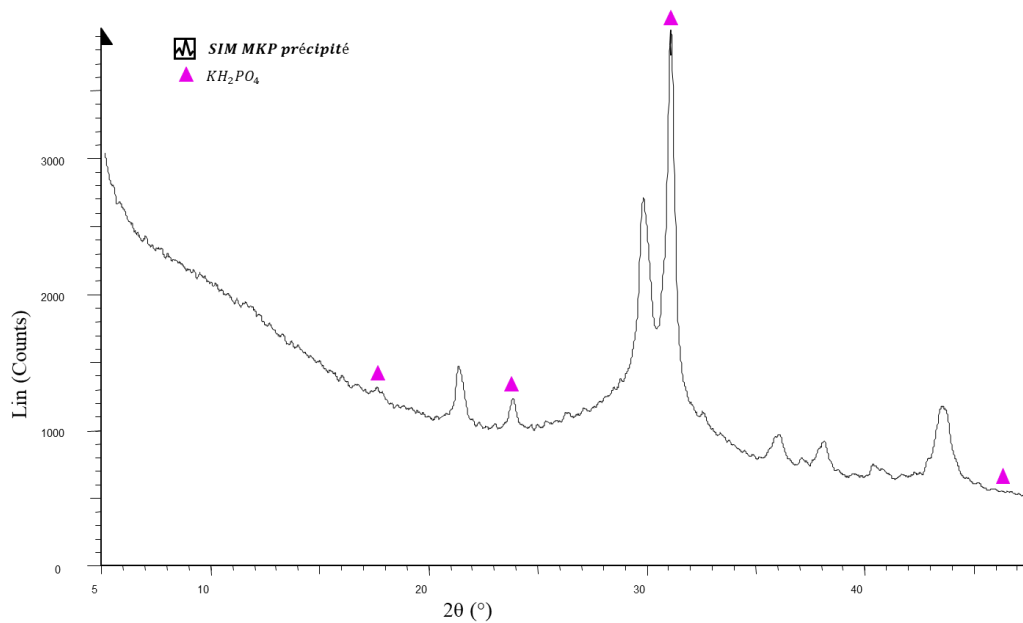


Figure II–31 : diffractogramme du précipité formé dans la solution porale synthétique « SIM MKP », récupéré à une échéance de 9 jours après préparation de la solution.

L'objectif de cette étude était de déterminer la composition de la solution porale d'une pâte de ciment MKP à 28 jours d'hydratation et $e/c = 0,51$. Dans ces conditions, l'extraction directe par pressage de la pâte est un échec. Aussi, la composition de la solution porale a été estimée grâce à des mesures qui ont été effectuées avec un protocole différent sur des matériaux plus riches en eau, et qui ont ensuite été corrigées et comparées.

La composition de la solution porale à 28 jours et $e/c = 0,51$ établie selon cette démarche a dû être ajustée pour assurer son électroneutralité. De plus, des calculs thermodynamiques ont montré que la solution est sursaturée par rapport à un grand nombre de minéraux phosphatés. Cela confirme que la solution extraite est hors-équilibre. En conséquence, une composition de solution à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite a également été calculée ; celle-ci est environ 10 fois moins concentrée en K, P et Mg que la solution extraite expérimentalement à 28 j.

Des protocoles ont ensuite été établis pour préparer deux solutions synthétiques, référencées respectivement « SIM MKP » et « SIM éq K-str », et reproduisant ces solutions porales. La composition de la solution « SIM MKP » est différente de celle ciblée : ses concentrations élémentaires en K, Na, Mg et Ca sont inférieures à celles attendues dès après la préparation de la solution, tandis qu'un précipité de faible cristallinité se forme dans la solution.

7 Bilan de l'étude

Peu de données étant disponibles dans la littérature scientifique, la composition de la solution porale d'une pâte de ciment MKP a été étudiée.

Plusieurs protocoles expérimentaux ont été étudiés afin de déterminer leur impact sur les solutions porales récupérées. Il est montré que l'extraction par lixiviation permet d'obtenir pour le ciment MKP une valeur fidèle de pH, mais les concentrations élémentaires mesurées sont bien inférieures à celles dans les solutions porales extraites par pressage. Le protocole d'extraction par resaturation de la porosité permet d'obtenir des valeurs proches mais inférieures pour les concentrations élémentaires ; la construction d'un modèle statistique a permis de calculer des facteurs de correction grâce auxquels il est possible de corriger cet effet du protocole d'extraction. Ceci permet l'utilisation du protocole par resaturation dans les cas où il n'est pas possible de récupérer un échantillon liquide par pressage de la pâte cimentaire.

L'hydratation d'une pâte de ciment MKP est ensuite étudiée en fonction du temps d'hydratation et du rapport e/c . La minéralogie de la phase solide évolue peu à partir de 7 jours, la K-struvite étant dans tous les cas l'hydrate majoritaire. Les analyses RMN suggèrent cependant la présence de phases cristallines secondaires en faible quantité qui pourraient être de type $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, et de phases amorphes phosphatées. Concernant la solution porale, le pH augmente rapidement dans les premiers jours d'hydratation puis se stabilise, et est proportionnel au rapport e/c . La solution est fortement saline, les concentrations élémentaires en K et P dépassant 1 mol/L au jeune âge. Elles décroissent avec l'avancement de l'hydratation et le rapport e/c . Les concentrations en magnésium sont inférieures de 2 ordres de grandeur. Une fraction du calcium et du silicium, apportés par les cendres volantes, et du bore précipite en phase solide.

Les simulations thermodynamiques effectuées sur le système MKP présentent des évolutions similaires à celles observées expérimentalement, avec augmentation de pH et une diminution des concentrations lorsque le rapport e/c augmente. Cependant, les ordres de grandeur sont très différents, les concentrations calculées étant environ 10 fois inférieures à celles mesurées expérimentalement. Il est montré que les solutions extraites expérimentalement sont hors équilibre, sursaturées par rapport aux phases minéralogiques formées.

Enfin, la composition de la solution porale d'une pâte de ciment MKP à $Mg/P = 1$ et $e/c = 0,51$ après 28 jours d'hydratation est estimée à partir des mesures expérimentales. Cette solution étant hors équilibre, une seconde composition de solution calculée à l'équilibre thermodynamique est également proposée. Des protocoles de reproduction de ces deux solutions sont définis, dans l'objectif d'utiliser ces solutions porales synthétiques de pâte de ciment MKP lors d'études de la corrosion de déchets métalliques conditionnés dans ce matériau.

Chapitre III : Corrosion des alliages Al/Mg en solutions porales synthétiques

Table des matières

1. Etat de l'art sur la passivation de l'aluminium et des alliages Al/Mg par formation d'une couche oxydée.....	108
1.1 Le phénomène de corrosion.....	108
1.2 Influence de la chimie de l'alliage et de la solution aqueuse sur la corrosion.....	109
1.3 Objectifs et démarche expérimentale.....	112
2. Matériels et méthodes.....	113
2.1 Caractéristiques des alliages métalliques étudiés.....	113
2.2 Préparation des échantillons métalliques.....	115
2.3 Solutions porales cimentaires.....	118
2.4 Techniques de suivi de la corrosion appliquées dans cette étude.....	120
2.5 Caractérisation des échantillons corrodés.....	132
3. Comparaison des techniques analytiques de suivi de la corrosion de l'aluminium dans diverses solutions porales synthétiques.....	135
3.1 Aluminium en solution « SIM Portland » simulant la solution porale d'une pâte de ciment CEMV.....	135
3.2 Aluminium en solution « SIM MKP KPB » simulant la solution porale de la pâte de ciment MKP à 28 jours d'hydratation.....	140
3.3 Aluminium en solution « SIM éq K-str+B » à l'équilibre avec la K-struvite.....	142
3.4 Bilan.....	146
4. Influence de la composition de la solution porale sur la corrosion de l'aluminium.....	147
4.1 Etude de la corrosion en fonction de la force ionique de la solution.....	147
4.2 Influence de l'acide borique et des éléments secondaires sur la corrosion de l'aluminium...153	153
4.3 Etude par XPS des oxydes formés lors de la passivation.....	157
5. Influence de la teneur en magnésium dans l'alliage Al/Mg sur sa corrosion en solution de phosphate de potassium.....	163
5.1 Réactivité des alliages Al/Mg en solution « SIM Portland ».....	163
5.2 Réactivité des alliages Al/Mg en solution « SIM MKP KPB ».....	164
5.3 Réactivité des alliages Al/Mg en solution « SIM éq K-str+B ».....	165
6. Bilan de l'étude.....	171

1 Etat de l'art sur la passivation de l'aluminium et des alliages Al/Mg par formation d'une couche oxydée

L'aluminium est un métal réactif en solution aqueuse ; son diagramme potentiel-pH, indiquant d'un point de vue thermodynamique son domaine de corrosion, a déjà été présenté au Chapitre I 3. Les équations électrochimiques de corrosion de l'aluminium avec l'eau ont également été indiquées. Cette partie a pour objectif de détailler, à partir des résultats de la littérature, les caractéristiques des phénomènes de corrosion active et passive, la composition des couches formées sur la surface de l'aluminium métallique, ainsi que les principaux paramètres affectant la corrosion.

1.1 Le phénomène de corrosion

1.1.1 Types de corrosion surfacique

Deux grands types de corrosion peuvent être distingués selon leur étendue spatiale sur l'échantillon : la corrosion généralisée et la corrosion localisée [27, 94].

La corrosion généralisée touche de manière uniforme toute la surface métallique, ce qui implique une diminution homogène de l'épaisseur du métal [22]. Dans le cas de la passivation, le film d'oxyde formé a une épaisseur homogène sur la surface. L'interface métal-solution ou métal-oxyde est donc continue.

La corrosion localisée « est significativement plus intense en un point de la surface que partout ailleurs » (Baroux, [152]), ce qui signifie que l'échantillon est corrodé de manière non uniforme ; cela peut être sur l'intégralité de l'échantillon (corrosion par piqûre) ou sur une zone particulière, par exemple les joints de grains métalliques (corrosion inter-granulaire) [153] ou les précipités intermétalliques contenant des impuretés [154]. Cette corrosion induisant une oxydation localisée peut être provoquée par un couplage galvanique entre ces précipités et la matrice. La corrosion localisée peut être qualifiée de corrosion par piqûre ou de corrosion caverneuse selon la géométrie des trous formés par la corrosion dans la matrice [152].

1.1.2 La corrosion passive

La passivation, ou corrosion passive, désigne le phénomène de ralentissement de la corrosion par la formation d'une couche solide protectrice sur la surface métallique [152]. Cette couche est souvent composée d'espèces oxydées et empêche le contact métal-solution corrosive. Le caractère plus ou moins poreux et plus ou moins continu de la couche sur la surface métallique est primordial dans la diminution de la corrosion. Lorsqu'un métal est passivé, il y a toujours corrosion du métal, mais de manière lente et réduite.

En solution aqueuse, le diagramme E-pH de l'aluminium indique la formation d'une phase solide oxydée autour des pH neutres à la surface de l'aluminium. On suppose que ce domaine de pH neutre correspond à une passivation de l'aluminium. Cela est lié aux équilibres de précipitation-dissolution de la couche d'oxyde [22]. Les frontières du domaine de passivation dépendent donc des concentrations en solution des espèces ioniques de l'aluminium III. En considérant les concentrations $[Al^{3+}] = [AlO_2^-] = 10^{-6} \text{ mol/L}$, le domaine de passivation est $3,9 < pH < 8,6$. En considérant des concentrations plus élevées de deux ordres de grandeur (10^{-4} mol/L), le domaine de passivation est élargi à $3,2 < pH < 10,6$ [35]. Ainsi, le diagramme E-pH est un outil thermodynamique permettant de connaître le domaine de formation d'une couche de produit de corrosion ; cependant il n'est pour autant pas possible de fixer exactement le domaine de pH dans lequel le métal est passivé. De plus, cela ne présume pas de l'aspect protecteur de cette couche.

1.1.3 Nature des phases formées dans la couche de passivation

Un film d'oxyde, qualifié de natif, est naturellement présent à la surface de l'aluminium, du fait de l'oxydation du métal par l'oxygène atmosphérique [154, 155]. Ce film est continu, isolant et protecteur ; il est principalement composé d'oxyde d'aluminium sous la forme d'alumine Al_2O_3 [94] qui semble amorphe [153]. Son épaisseur est de l'ordre de 2 à 4 nm à température ambiante sous air [155], ou de 4 à 10 nm selon Vargel [22]. En solution aqueuse, ce film est partiellement hydraté au contact de l'eau ; il a plutôt une structure en bicouche, avec une couche d'alumine Al_2O_3 au contact du métal, et une couche d'hydroxyde d'aluminium au contact de la solution [22, 94]. L'hydroxyde principalement observé est $Al(OH)_3$ aussi noté $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ pour mettre en lumière son caractère d'alumine hydratée. Un oxo-hydroxyde d'aluminium peut également être formé, de formule $AlOOH$, ou $Al_2O_3 \cdot H_2O$ correspondant à une hydratation partielle de l'alumine [153]. De manière générale, il est considéré que la couche d'oxyde est de formule chimique $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, x représentant le degré d'hydratation de l'alumine ($0 \leq x \leq 3$). Enfin, tous ces oxydes et hydroxydes d'aluminium ont plusieurs formes cristallines possibles, certaines étant métastables à température ambiante. Cependant, les couches de passivation formées en solution peuvent aussi avoir une structure amorphe [155]. La composition exacte de la couche et sa structure sont fonction de multiples paramètres : nuance de l'alliage d'aluminium, composition de la solution aqueuse, température...[153, 154].

Le Tableau III-1 présente le volume molaire de l'aluminium et de ses produits de corrosion possibles. Ces derniers ont tous un volume molaire supérieur à l'aluminium, ce qui implique une augmentation du volume de solide lors de la formation de la couche oxydée [39, 153]. Ceci est bien représenté par le rapport de Pilling-Bedworth, défini par $R_{PB} = V_{m-oxyde} / (V_{m-métal} \times n_{Al})$, n_{Al} étant le nombre d'atomes d'Al dans l'oxyde. Ce rapport est supérieur à 1 quel que soit le produit de corrosion considéré, induisant une augmentation de volume qui favorise la formation de couches d'oxyde continues, même à très faible épaisseur [155].

Tableau III-1 : volume molaire et rapport de Pilling-Bedworth de produits de corrosion possibles de l'aluminium (tiré de [39]).

Phase	Formule	Volume molaire (cm ³ /mol)	Rapport de Pilling-Bedworth (s.u.)
Aluminium	Al	10	1
Corindon	Al_2O_3	25,5	1,3
Boehmite	$AlO(OH)$	19,5	2,0
Diaspore	$HAIO_2$	17,8	1,8
Gibbsite	$Al(OH)_3$	32	3,2

1.2 Influence de la chimie de l'alliage et de la solution aqueuse sur la corrosion

1.2.1 Influence de la composition de l'alliage

Les éléments alliés à l'aluminium modifient sa résistance à la corrosion ; ce sujet a été détaillé au Chapitre I 2.4. L'ajout de magnésium dans les alliages de type 5XXX améliore en général la résistance à la corrosion de l'aluminium [22].

Les impuretés présentes dans le métal ou l'alliage sont susceptibles d'intervenir dans le phénomène de corrosion. En particulier, le fer est très peu soluble dans l'aluminium (0,002% à 20°C [94]) et il précipite

avec d'autres éléments pour former des intermétalliques tels que Al_3Fe , $AlFeSi$ ou Al_3FeMn . Ces précipités sont nommés IMF (intermétalliques enrichis en fer).

La présence de précipités intermétalliques est susceptible de provoquer l'apparition de corrosion galvanique localisée. Celle-ci peut être de deux types [94] :

- précipité de comportement anodique ($E_{Précipité} < E_{matrice}$) : le précipité est plus électronégatif que la matrice et s'oxyde préférentiellement,
- précipité de comportement cathodique ($E_{Précipité} > E_{matrice}$) : le précipité est moins électronégatif que la matrice et provoque une oxydation accrue de l'aluminium dans sa périphérie.

Le phénomène de corrosion galvanique localisée apparaît lorsque la différence de potentiel de dissolution entre la matrice aluminium et les précipités intermétalliques est supérieure à 100 mV en valeur absolue [22]. L'Haridon-Quaireau *et al* [94] ont mesuré les potentiels de dissolution d'un aluminium pur et des intermétalliques principaux rencontrés dans un alliage Al/Mg/Si 6061, tels que les IMF (Tableau III-2). Ceux-ci ont un comportement cathodique comparativement à la matrice aluminium, ce qui signifie qu'ils constituent des sites préférentiels de réduction pour l'oxygène. Cette dernière réaction entraîne une alcalinisation locale de la solution aqueuse [27, 156], ce qui se traduit par une attaque locale de la matrice Al autour de la particule IMF. Ainsi, ces précipités enrichis en fer provoquent l'apparition de corrosion par piqûre, même à très faible quantité dans l'alliage [157, 158, 159]. Le potentiel de dissolution de la matrice métallique des alliages 5XXX, rapporté par Vargel [22], est entre -750 mV/ECS et -780 mV/ECS , tandis que celui de la phase Al_3Fe constituant les IMF est de -470 mV/ECS , identique à celui rapporté par L'Haridon-Quaireau *et al* [94]. Cela confirme qu'une corrosion galvanique peut se produire autour des IMF dans ces alliages Al/Mg.

Tableau III-2 : potentiels de dissolution de l'aluminium pur et des précipités intermétalliques principaux des alliages d'aluminium [94].

Alliage	Intermétalliques	Potentiel de dissolution (mV ECS)	Comportement supposé vis-à-vis de la matrice
	Al_3Fe (IMF)	-470	Cathodique
6061-T6		-740	
1050-A (référence pour la matrice : Al pur à 99,5%mass)		-750	
	Mg_2Si	-1190	Anodique

La microstructure des alliages Al/Mg de la série 5XXX a été détaillée au Chapitre I 2.4: le magnésium est plutôt présent en solution solide, mais la phase $\beta - Mg_2Al_3$ peut précipiter pour des alliages ayant une teneur en magnésium supérieure à 3 %_{mas} environ. Vargel [22] rapporte que le potentiel de dissolution de cette phase est de -1150 mV/ECS , ce qui signifie que ces intermétalliques ont un comportement anodique et s'oxydent préférentiellement à l'aluminium.

1.2.2 Protection contre la corrosion par phosphatation

Afin de prévenir le phénomène de corrosion de l'aluminium et de ses alliages, des traitements de surface ont été développés ; ils consistent principalement à former une couche protectrice sur la surface métallique, durable et continue [27]. Le revêtement peut être déposé par réaction chimique ou

électrochimique, par exemple par anodisation. La chromatisation est utilisée dans le domaine industriel pour renforcer la couche d'oxyde par adsorption de chrome, à la fois sur l'aluminium [27, 153, 160] et sur le magnésium [161] ; cependant, du fait de sa toxicité, le chrome est peu à peu remplacé par d'autres traitements, comme la phosphatation.

Celle-ci consiste à plonger le métal dans une solution contenant des phosphates (par exemple de l'acide phosphorique). Deux procédés sont utilisés pour forcer la formation d'une couche épaisse d'oxyde à la surface [155, 161], cristallisée ou amorphe : soit par électrolyse, en appliquant un potentiel ou un courant continu sur la pièce ; soit par traitement chimique, la solution contenant alors des espèces très réactives. Ainsi, sur des alliages de magnésium de type AZ (alliage Mg/Al/Zn) traités dans un bain de permanganate-phosphate [162], le revêtement est composé d'oxydes, hydroxydes et phosphates de Mg, Al, Mn.

Cependant, certaines études rapportent plus spécifiquement, sur des échantillons d'aluminium ayant une couche d'oxyde native, non pas la formation mais la stabilisation de la couche préexistante par l'adsorption de phosphates sur la surface, en formant une ou deux couches adsorbées [160, 163]. Il se formerait ainsi un complexe stabilisant de manière importante la couche de passivation.

1.2.3 Influence du bore sur la corrosion

L'incidence du bore en solution sur la corrosion de l'aluminium a été étudiée dans le cadre de la corrosion au sein des réacteurs nucléaires [163] ou au sein de matrices cimentaires MKP [65]. L'acide borique $B(OH)_3$ a une spéciation dépendante du pH ; dans une solution acide ou neutre jusqu'à $pH < 9$, il est majoritairement sous la forme $B(OH)_3$ [65], même si, en forte concentration, des ions polyborates peuvent également se former.

Il est possible d'anodiser l'aluminium dans une solution boratée neutre, pour former un revêtement de protection similaire au procédé de phosphatation. Konno *et al* [160] rapportent ainsi la formation par anodisation d'une bicouche d'oxyde d'une épaisseur totale de 80 nm, de formule $AlO_{1.29}(OH)_{0.28}(BO_2)_{0.14}$ pour la couche externe et $AlO_{1.473}(BO_2)_{0.054}$ pour la couche interne. Cela correspond donc à de l'alumine plus ou moins hydratée, dans laquelle a été incorporé du bore.

Le bore est présent en solution dans le circuit primaire de réacteurs nucléaires à eau pressurisée où il joue le rôle d'absorbeur de neutrons. Dans ce cadre, plusieurs études résumées par Zhang *et al* [163] se sont intéressées aux interactions bore-aluminium. Des complexes bore-aluminium ont été mis en évidence à température ambiante par RMN, avec la formation d'un dimère du type $Al(OH)_3OB(OH)_2^-$. Des borates d'aluminium solides ont également été synthétisés [164] ; ces composés de formule $Al_{2(1-x)}B_{2x}O_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) sont principalement amorphes.

Le bore s'adsorbe également sur les surfaces par différents mécanismes [163]. Adsorbé sur l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, il favoriserait son caractère amorphe et empêcherait la cristallisation de gibbsite. Ce phénomène d'adsorption sur $Al(OH)_3$ est par ailleurs maximal aux pH neutres ($6 \leq pH \leq 8$) [165].

La corrosion est un phénomène de détérioration d'un métal qui peut être généralisé sur toute la surface, ou localisé en certains points. Selon cette localisation, différents types de corrosion sont différenciés, comme la corrosion inter-granulaire ou la corrosion par piqûre. La passivation, ou corrosion passive, désigne le phénomène de ralentissement de la corrosion par la formation d'une couche solide protectrice sur la surface métallique.

L'aluminium est sujet à passivation en solution aqueuse dans un domaine de pH autour de 4-9, dont les frontières exactes dépendent des concentrations de l'aluminium dissous dans la solution de corrosion. La couche de produits de passivation se formant sur l'aluminium au contact de l'air est composée d'alumine ; en solution aqueuse, l'alumine est plus ou moins hydratée et les produits de corrosion ont pour formule chimique $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, x représentant le degré d'hydratation de l'alumine jusqu'à l'hydroxyde d'aluminium ($0 \leq x \leq 3$). Le film protecteur formé par passivation peut également avoir une structure en bicouche, composé d'alumine au contact du métal et d'hydroxyde d'aluminium au contact de l'eau. La formation de ce film induit une augmentation de volume du solide.

La composition de l'alliage d'aluminium influe sur la résistance à la corrosion. Si l'addition de magnésium dans la solution solide améliore cette résistance, la précipitation de la phase β intermétallique Al_2Mg_3 est préjudiciable à la résistance à la corrosion. En effet, cette phase β a un comportement anodique vis-à-vis de la matrice d'aluminium et s'oxyde préférentiellement par rapport à celle-ci. Inversement, les intermétalliques enrichis en fer (IMF, phase Al_3Fe) ont un comportement de type cathodique et peuvent provoquer la corrosion galvanique de la matrice avoisinante.

Les espèces ioniques présentes dans la solution de corrosion ont un impact sur la corrosion. Les espèces anioniques comme les chromates, les phosphates et les borates peuvent former par anodisation des couches protectrices plus durables à la surface de l'aluminium. Par ailleurs, un autre phénomène mis en lumière dans la littérature est l'adsorption de ces ions à la surface de la couche d'hydroxyde $Al(OH)_3$ déjà formée. Cette adsorption semble stabiliser la couche en la rendant plus protectrice, tout en empêchant la cristallisation de l'hydroxyde.

1.3 Objectifs et démarche expérimentale

Ce chapitre a pour objectif l'étude de la corrosion de l'aluminium et des alliages Al/Mg dans des solutions aqueuses simulant les solutions porales de différents matériaux cimentaires. Les métaux d'intérêt sont l'aluminium pur et les alliages Al/Mg contenant entre 2 et 4,5% wt de magnésium. Les solutions porales simulées utilisées sont représentatives d'une pâte de ciment Portland et d'un mortier phospho-magnésien à deux stades de l'hydratation (28 j et à l'équilibre thermodynamique). La démarche expérimentale est la suivante :

- 1) suivi de la corrosion de l'aluminium pur en solution par différentes techniques analytiques afin de déterminer les techniques de suivi les plus appropriées selon les caractéristiques de la corrosion,
- 2) étude de l'influence de la composition de la solution porale sur la corrosion de l'aluminium pur,
- 3) étude de l'influence de la teneur en Mg de l'alliage sur sa corrosion dans les différentes solutions porales synthétiques d'intérêt.

2 Matériels et méthodes

2.1 Caractéristiques des alliages métalliques étudiés

Les alliages métalliques utilisés dans cette étude sont des simulants non radioactifs des déchets Al/Mg à conditionner par le CEA (voir Chapitre I 2.3 et Chapitre I 2.4). L'alliage AG5, qui compose en partie ces déchets radioactifs, n'est plus disponible dans le commerce. Cette étude porte sur un domaine élargi allant de l'aluminium pur au magnésium pur, avec 4 alliages Al/Mg dont les teneurs en magnésium sont comprises entre 2%_{mas} et 4,5%_{mas}. Aucun fournisseur n'a été trouvé pour l'alliage 5056 comportant 5%_{mas} de magnésium. Les références des nuances d'alliages sont données dans le Tableau III-3.

La composition chimique de ces métaux a été établie par ICP-AES après dissolution totale de l'échantillon dans une solution acide d'eau régale et acide fluorhydrique ($HCl + HNO_3 + HF$). Ces compositions présentées dans le Tableau III-3 sont conformes à la norme ANSI H35.1 [30] fixant les limites de concentrations pour les différents constituants ; les impuretés principales sont le fer, le manganèse, le silicium et le chrome.

Tableau III-3 : caractéristiques des métaux purs et alliages Al/Mg étudiés.

Dénomination	Al 99.9%	AG2	AG3	AG4	AG4.5	Mg 99.9%	
Référence (norme EN 573 [166])		5251	5754	5086	5083		
Epaisseur (mm)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,2	1,5	
Fournisseur	Alfa Aesar	AMGC Castellet	AMGC Castellet	Neyco	Goodfellow	Goodfellow	
Composition (% _{mas})	Al	>99,9	>96,8	>96,3	>94,9	>93,7	<0,05
	Mg		2,10	3,10	4,00	4,80	>99,9
	Fe		0,50	0,24	0,28	0,37	<0,05
	Mn	<0,05	0,21	0,14	0,48	0,74	
	Si		0,22	0,09	0,09	0,16	
	Cr		<0,05	0,07	0,07	0,12	
	Cu, Zn, Ca, Bi	<0,05					

Les métaux étudiés sont fournis sous forme de plaques dont l'épaisseur varie de 0,5 à 1,5 mm (Tableau III-3). Leurs modes de production ne sont pas connus et diffèrent possiblement, ce qui a un impact significatif sur l'historique thermique, la microstructure et l'état de surface. La Figure III-1 présente des observations au microscope optique de la surface des métaux tels que reçus, et montre bien la diversité des états de surface initiaux, plus ou moins rayés et avec des topologies différentes. Il semble que les rayures régulières des alliages AG 3, 4 et 4,5 soient liées au procédé de laminage utilisé pour mettre en forme le matériau.

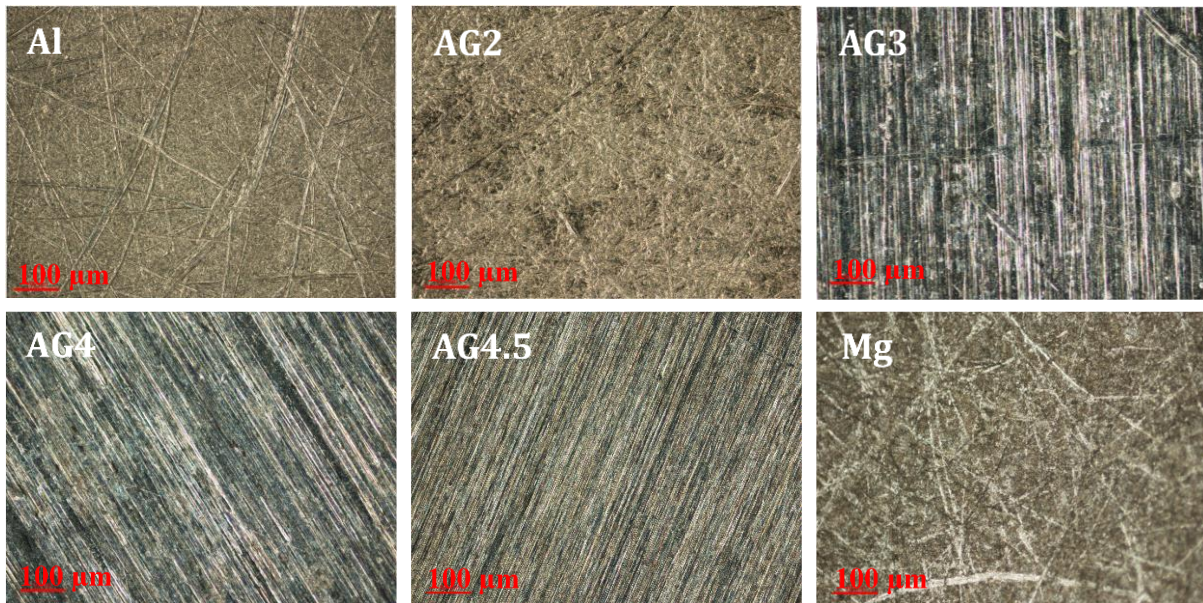


Figure III-1 : état de surface des métaux au microscope optique (x 100).

Des analyses métallographiques ont été menées sur ces métaux par le laboratoire d'analyses FILAB. Les échantillons ont préalablement été polis en plusieurs étapes, à l'aide d'abrasifs en carbure de silicium SiC et de suspensions diamantées, jusqu'au grade 0,25µm. Les observations au MEB-EDX sont présentées sur la Figure III-2 (images en électrons rétrodiffusés). Pour l'aluminium et le magnésium purs, aucune inclusion ou précipité n'est observé. Les zones noires présentes sur les images pour Al et AG3 correspondent à de la porosité dans le matériau métallique. Pour les alliages Al/Mg, des inclusions sont identifiées (particules grises/blanches). Leur composition est établie par des pointés EDX (Tableau III-4) ; elles sont principalement composées de fer et de manganèse. Il est à noter que cette composition est très approximative car les pointés sont réalisés sur une seule inclusion, et que la contribution en Al et Mg de la matrice autour de l'inclusion a été retirée de l'analyse élémentaire. De plus, l'étape de polissage, qui fait intervenir du silicium, peut engendrer une pollution de l'échantillon par du Si.

Tableau III-4 : bilan des observations MEB-EDX des métaux purs et alliages Al/Mg étudiés.

Métal		Al 99,9%	AG2	AG3	AG4	AG4,5	Mg 99,9%
Porosité		X		X			
Inclusions			X	X	X	X	
Composition (% _{omas})	Fe		82	87	67	46	
	Mn		6	6	33	35	
	Si		12	7		13	
	Cr					7	

Une analyse micrographique des échantillons polis a été réalisée pour tenter de mettre en lumière la microstructure de l'échantillon. Les surfaces polies ont subi des attaques chimiques à l'eau régale (HCl + HNO₃) ainsi qu'au réactif de Keller (HCl + HNO₃ + HF) qui n'ont pas permis de révéler les grains métalliques avec certitude. L'utilisation du réactif de Barker (HBF₄) aurait pu être envisagée d'après la littérature [167, 168], mais n'a pas été mise en œuvre.

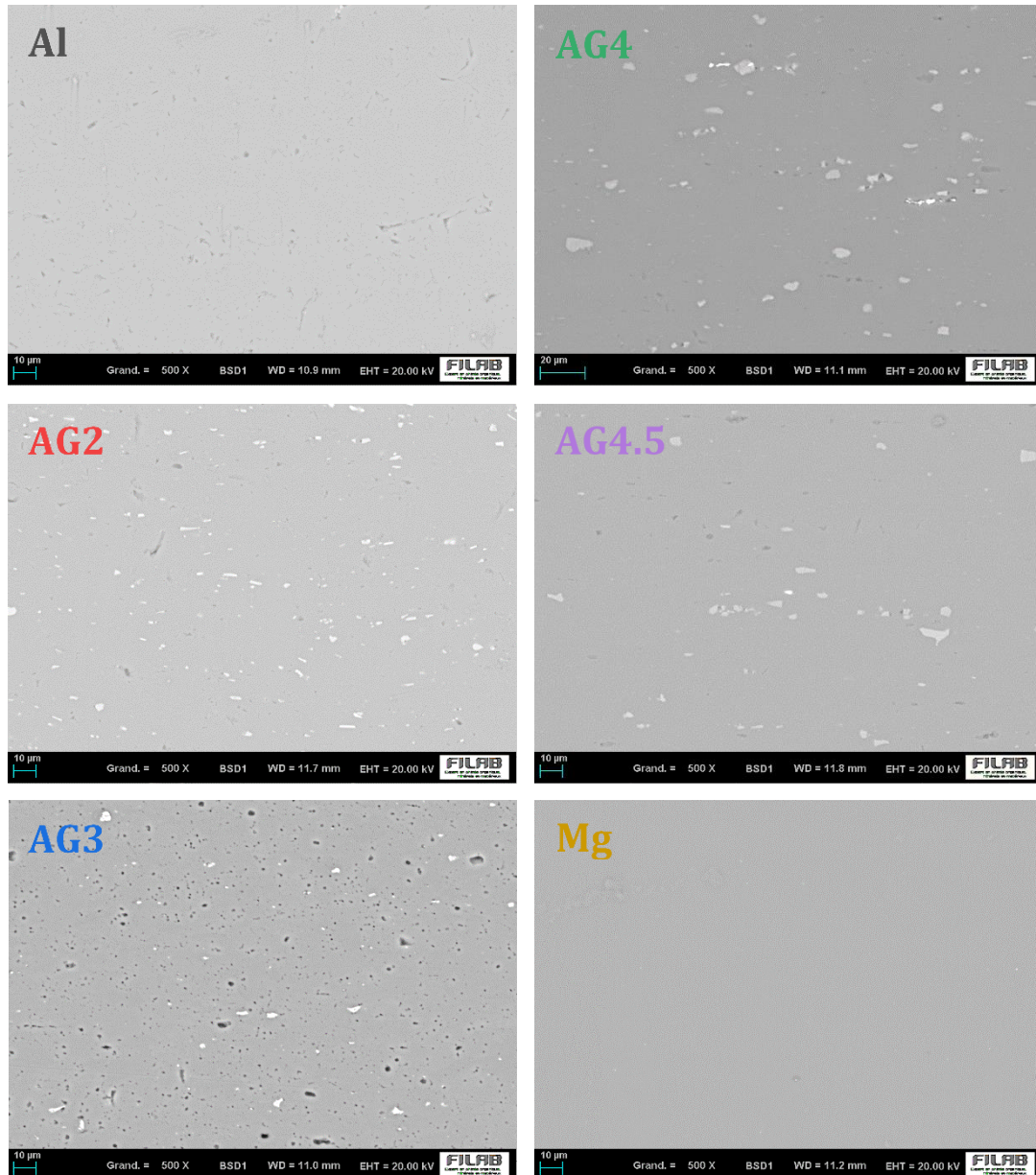


Figure III-2 : images MEB (électrons rétrodiffusés) des métaux et alliages Al/Mg (section polie, x500).

Aucune des analyses effectuées sur les alliages n'a permis d'observer des précipités de la phase $\beta - Mg_2Al_3$, qui auraient dû se traduire au MEB-EDX par une concentration locale en Mg et un déficit en Al, par exemple aux joints de grain. Ceci est cohérent avec les études existantes sur la microstructure des alliages Al/Mg [169, 170], en particulier sur l'alliage AG4,5 5083. Wei *et al* [169] ont ainsi montré l'absence de précipitation de la phase β pour cet alliage à court terme et à température ambiante.

2.2 Préparation des échantillons métalliques

Les métaux et alliages sont fournis sous forme de plaques de dimensions variées. L'aluminium pur et les alliages Al/Mg sont découpés aux dimensions nécessaires pour les différentes expériences à l'aide d'une scie à fil. La coupe est effectuée à une vitesse de fil modérée (~ 1 m/s) et refroidie à l'eau. L'avantage de ce type de découpe est l'obtention de bords nets et rectilignes, surtout lorsqu'il s'agit d'un

matériau ductile comme l'aluminium. Pour le magnésium, plus réactif à l'eau, une pince coupante est utilisée, à sec. Tous les coupons métalliques sont séchés et les arêtes coupantes légèrement limées pour obtenir des surfaces définies.

Certains échantillons sont ensuite coulés dans une résine époxy (résine à froid IP Presi, avec 10%_{mas} de durcisseur) afin d'obtenir des plots, plus faciles à polir et dont une seule face sera exposée à la solution de corrosion.

Les états de surface des échantillons sont très divers, ce qui a une influence sur la corrosion ; il est donc nécessaire d'uniformiser ces surfaces exposées à la solution de corrosion en les polissant. Un protocole de polissage en 6 ou 7 étapes est mis en œuvre avec une polisseuse automatique Presi Mecatech 300SPC (Tableau III-5). Cette polisseuse permet de polir jusqu'à 6 échantillons en plots de résine simultanément, ou 9 échantillons non résinés, à l'aide d'une tête contrôlant la force appliquée. Afin de polir les échantillons non résinés (plaques de 2cm*2cm et ≈ 1,5 mm d'épaisseur), une pièce permettant de les maintenir pendant le polissage est créée par impression 3D et les échantillons y sont fixés à l'aide de scotch double face.

Le protocole proposé par le fabricant de la polisseuse a été amélioré au cours de l'étude. La dernière étape de polissage à l'aide d'une suspension de silice colloïdale de 30 nm a été ajoutée pour parfaire le polissage, mais n'a pas été utilisée pour tous les échantillons. Les temps de polissage sont indicatifs : ils sont ajustés en fonction des constatations optiques sur l'état de surface de l'échantillon après chaque étape, certaines de ces étapes pouvant être répétées si nécessaires.

Tableau III-5 : protocole de polissage pour des échantillons d'aluminium et d'alliages Al/Mg.

Grain	P240 (58µm)	P600 (26µm)	P1200 (15µm)	P2400 (8µm)	Suspension 3 µm	Suspension ¼ µm	Suspension 0,03 µm
Matériau	SiC	SiC	SiC	SiC	Diamant	Diamant	Silice colloïdale
Force (daN)	3	3	3	3	1,5	1,5	1,5
Vitesse Plateau (tr/min)	300	300	300	300	150	150	150
Vitesse Tête (tr/min)	150	150	150	150	135	135	-100
Temps (s)	≈ 15	30	60	120	120	120	120
Lubrifiant	Eau	Eau	Eau	Eau	Reflex LUB	Reflex LUB	Eau
Rinçage échantillons (Bain à ultrason)	2 min dans l'eau	4 min dans l'eau	4 min dans l'eau	4 min dans l'eau	5 min dans l'isopropanol	5 min dans l'isopropanol	5 min dans l'isopropanol

A la fin de ce protocole de préparation, la surface du métal a un aspect miroir ou quasi-miroir à l'œil ; observé au microscope optique, des rayures résiduelles sont toujours présentes (Figure III-3). L'aluminium étant un métal « mou » assez ductile, les grains d'abrasifs ont tendance à se planter dans la surface et à rayer la surface lors des étapes suivantes. L'utilisation de la silice colloïdale permet d'améliorer encore l'état de surface, même si quelques rayures peuvent toujours être observées (par exemple Figure III-3 droite : rayure de ≈ 3µm vraisemblablement due à une particule de diamant de 3µm).

Juste avant le lancement de l'expérience de corrosion, les échantillons métalliques sont trempés 30 sec dans l'acide sulfurique (0,1 mol/L) puis rincés à l'isopropanol. Cette opération a pour objectif d'enlever la couche d'oxyde native présente sur l'aluminium au contact de l'air. Les échantillons sont séchés 5 min à l'air avant introduction dans les solutions de corrosion.

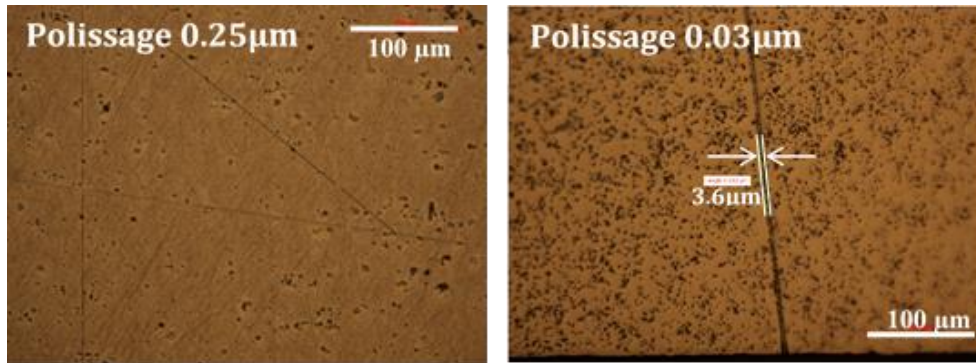


Figure III-3 : état de surface observé au microscope optique ($\times 200$) des échantillons après polissage. Gauche : polissage diamant $0,25\mu\text{m}$, droite : polissage silice $0,03\mu\text{m}$.

La Figure III-4 présente les différentes étapes de préparation des échantillons métalliques selon la technique expérimentale utilisée pour mesurer la corrosion. L'enrobage dans la résine époxy permet de faciliter l'étape de polissage. Pour la gravimétrie, les pièces ne sont pas enrobées de résine afin de ne pas dégrader la précision de la mesure de masse. Pour la SIE, les électrodes découpées ne peuvent pas être polies car elles sont trop déformables.

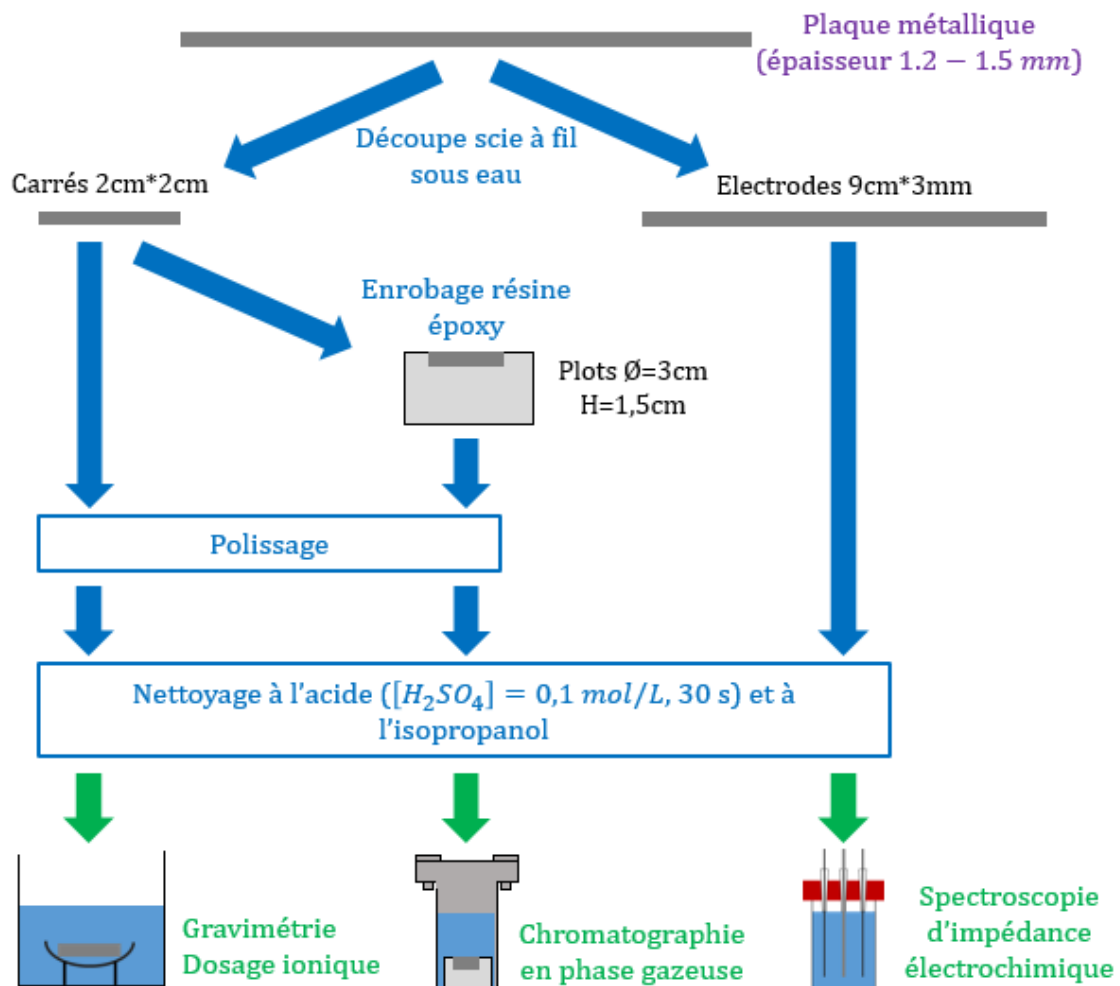


Figure III-4 : étapes de préparation des échantillons pour les expériences de corrosion en solution selon la technique de suivi.

2.3 Solutions porales cimentaires

La réactivité des différents échantillons métalliques a été étudiée dans plusieurs solutions représentant les solutions porales de matériaux cimentaires (Tableau III-6) :

- « SIM Portland » : représentative de la solution porale d'une pâte de ciment composé CEM V (clinker Portland + laitier + cendres volantes) (voir Chapitre I 3.1 [37]), fortement alcaline ($pH = 13,0$)
- « SIM MKP » : représentative de la solution porale d'une pâte de ciment MKP à 28 jours d'hydratation (voir Chapitre II 6.2). Cette solution à $pH = 7,7$ a théoriquement des concentrations élémentaires très élevées. Lorsqu'elle est préparée, un solide blanc précipite, faisant décroître les concentrations en solution ; les concentrations mesurées réellement dans cette solution sont indiquées dans le Tableau III-6.

Afin d'éviter ce phénomène de précipitation, la solution « SIM MKP KPB » est préparée ; il s'agit de la même solution sans Mg, Na, S et Ca. La concentration en K est légèrement plus faible car adaptée pour pouvoir préparer la solution à partir de KH_2PO_4 et K_2HPO_4 en conservant un pH identique. Aucune précipitation n'est observée dans cette solution.

Enfin, la solution « SIM KP » est identique à la précédente mais ne comporte pas d'acide borique, afin de déterminer si celui-ci a un effet sur la corrosion.

- « SIM équilibre K-struvite » : représentative de la solution calculée à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite, hydrate majoritaire du ciment MKP (voir Chapitre II 6.2). La solution « SIM équilibre K-struvite+B » constitue une variante avec ajout d'acide borique. Les extractions de solution interstitielle présentées dans le Chapitre II ont montré en effet qu'une fraction importante du bore introduit comme retardateur de prise reste dans la solution interstitielle du matériau.

Tableau III-6 : composition des solutions porales synthétiques. Rouge : ciment CEM V, bleu : ciment MKP à 28j d'hydratation, vert : solution à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite, violet : solution intermédiaire. * = ajustement du pH de la solution par ajout de KOH.

Concentration totale (mmol/L)	pH	K^+	PO_4^{3-}	$B(OH)_3$	SO_4^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
SIM Portland	13,0	150	0	0	0	50	0	1
SIM MKP théorique	8,0	3860	1980	540	185	188	28	13
SIM MKP réelle (J35)	7,7	3370	1880	530	180	220	18	4
SIM MKP KPB	7,7	3760	1980	540	0	0	0	0
SIM MKP KP	7,8	3760	1980	0	0	0	0	0
SIM intermédiaire	7,8*	1990*	990	540	3	0	3	0
SIM équilibre K-struvite	7,7	350	184	0	3	0	3	0
SIM équilibre K-struvite+B	7,5*	480*	184	540	3	0	3	0

La solution « SIM intermédiaire » a pour objectif de compléter le domaine d'étude en considérant une solution aux concentrations en K et P intermédiaires entre celles très élevées de « SIM MKP » et celles beaucoup plus faibles de « SIM équilibre K-struvite ».

Les solutions sont reproduites par dissolution de sels dans l'eau déminéralisée, comme indiqué au Chapitre II et dans les Tableau III-7 et Tableau III-8. Le pH des solutions « SIM intermédiaire » et « SIM équilibre K-struvite+B » ainsi préparées étant inférieur à 7,5, un ajout de KOH (solution à 10 mol/L) est effectué. Cet ajout de faible volume (au maximum 7 mL dans 500 mL de solution) permet d'augmenter le pH de ces solutions jusqu'à $pH \approx 7,7$, dans l'objectif d'avoir des pH comparables pour toutes les solutions porales synthétiques. Cet ajout de KOH entraîne une légère diminution des concentrations par dilution, sauf pour $[K^+]$ qui augmente faiblement ; les concentrations indiquées dans la suite ont été recalculées pour prendre en compte l'ajout de KOH permettant de corriger le pH.

Tableau III-7 : préparation des solutions porales synthétiques : masses de sels à peser pour un volume d'un litre d'eau.

Pour $V = 1L$ d'eau ultrapure	SIM MKP	SIM MKP KPB	SIM MKP KP	SIM interm	SIM éq K-str	SIM éq K-str+B
	m (g)	m (g)	m (g)	m (g)	m (g)	m (g)
K_2HPO_4	310	310	310	155	28,9	28,9
KH_2PO_4	27,2	27,2	27,2	13,6	2,45	2,45
$B(OH)_3$	33,4	33,4		33,4		33,4
Na_2SO_4	13,4					
K_2SO_4	8,71					
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	6,90			0,67	0,67	0,67
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2,24					

Tableau III-8 : formulation de la solution SIM Portland à partir de sels pour un volume d'un litre d'eau.

Pour $V = 1L$ d'eau décarbonatée		SIM Portland	
		n (mmol)	m (g)
KOH	Normapur de VWR, $\geq 85\%$	150	8,40
NaOH	VWR, $\geq 97\%$	50	2,00
CaO	Sigma Aldrich, $\geq 99,9\%$	1	0,056

Les solutions porales synthétiques de pâtes cimentaires sont récapitulées sur la Figure III-5, qui illustre les différentes concentrations étudiées en potassium et phosphore (axe X), bore (axe Y) et magnésium (axe Z), ainsi que le pH des solutions (échelle de couleur).

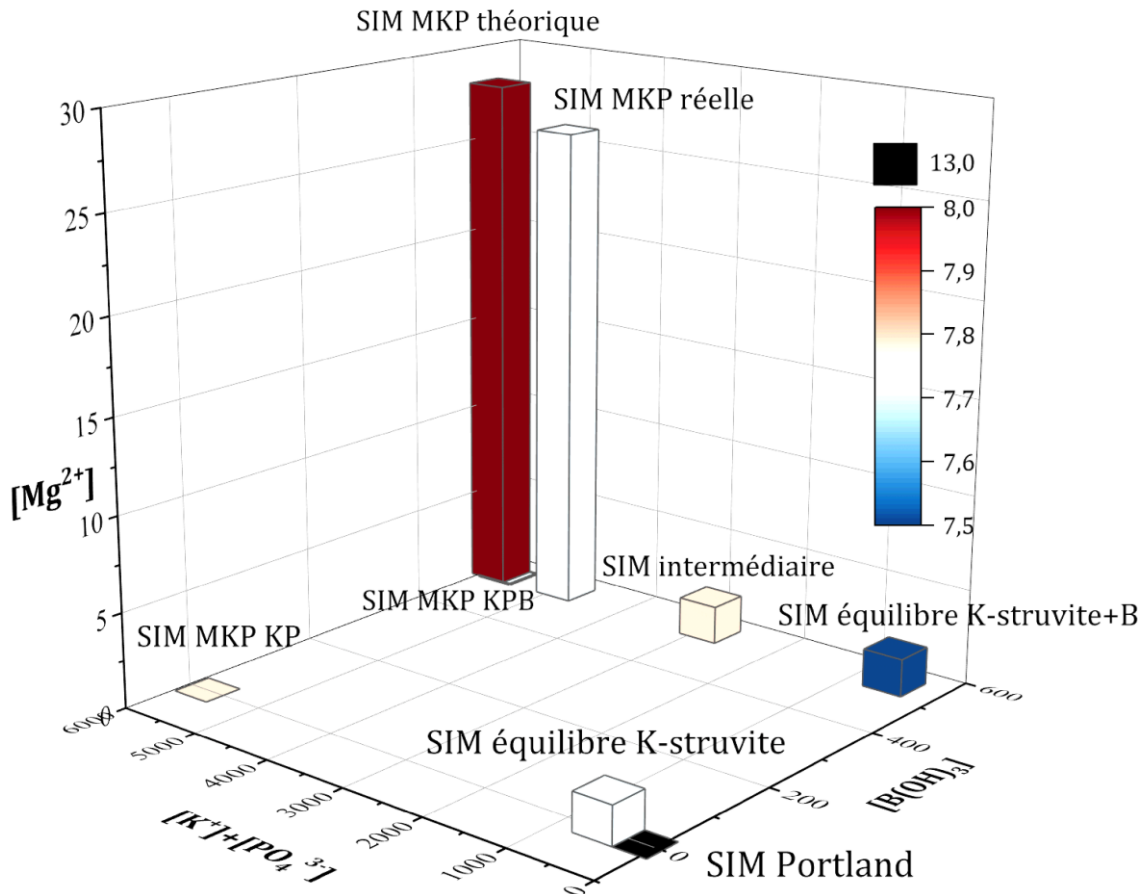


Figure III-5 : récapitulatif des compositions des solutions porales synthétiques utilisées dans cette étude.

Il est à noter que des précautions sont prises pour éviter la carbonatation de la solution « SIM Portland ». L'eau ultrapure utilisée est préalablement décarbonatée par ébullition à 100°C pendant une heure au bain marie, puis refroidissement sous azote. La solution est préparée puis conservée en boîte à gants sous atmosphère d'azote. Les autres solutions à pH 8 sont conservées au laboratoire en flacon hermétiquement fermé.

Avant utilisation, chaque solution est systématiquement remélangée pendant plusieurs heures puis contrôlée (mesure de pH et prélèvement d'un échantillon pour dosage élémentaire par ICP-AES).

2.4 Techniques de suivi de la corrosion appliquées dans cette étude

Une revue des techniques de suivi de la corrosion dans la littérature a été présentée au Chapitre I 5. Dans la présente étude de la corrosion d'alliages Al/Mg en solutions aqueuses, différentes approches sont mises en œuvre pour déterminer la vitesse de corrosion du métal : mesure du dihydrogène formé par corrosion aqueuse, gravimétrie, analyse par ICP/AES de la dissolution métallique et calcul du courant de corrosion à partir des spectres d'impédance électrochimique. Afin de comparer les résultats obtenus, la vitesse de corrosion est systématiquement exprimée en volume équivalent de dihydrogène H_2 dégagé par unité de surface métallique ($V_{H_2/S}$ en L/m^2). Il s'agit en effet de la grandeur apparaissant dans les spécifications d'acceptation des colis en stockage. Cependant, les résultats peuvent être réexprimés en courant de corrosion ou épaisseur de métal consommée par an à l'aide des facteurs de conversion donnés dans le Tableau III-9.

Tableau III-9 : formules de conversion entre différentes grandeurs de mesure de la corrosion.

Grandeur de vitesse de corrosion	Volume équivalent de H ₂ par unité de surface	Courant de corrosion par unité de surface	Epaisseur de métal corrodé
Expression	$V_{H_2/S}(t)$	$I_{corr/S}(t) = \frac{2FP}{RT} * \frac{dV_{H_2/S}(t)}{dt} * 10^{-3}$	$e_{Al}(t) = \frac{2PM_{Al}}{3RT\rho_{Al}} * V_{H_2/S}(t) * 10^3$
Calcul numérique		$I_{corr/S}(t) = 7789 * \frac{dV_{H_2/S}(t)}{dt}$	$e_{Al}(t) = 0,269 * V_{H_2/S}(t)$
Unité	L/m ²	A/m ²	µm
Constantes		$F = 96\,485\text{ C/mol}$ $P = 10^5\text{ Pa}$ $R = 8,314\text{ J/(K.mol)}$ $T = 298\text{ K}$ 10^{-3} : conversion de $V_{H_2/S}$ en m^3/m^2	$P = 10^5\text{ Pa}$ $M_{Al} = 27,0\text{ g/mol}$ $R = 8,314\text{ J/(K.mol)}$ $T = 298\text{ K}$ $\rho_{Al} = 2,7 * 10^6\text{ g/m}^3$ 10^3 : conversion de $V_{H_2/S}$ en μm

2.4.1 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse est classiquement utilisée pour déterminer la production de dihydrogène de corrosion dans le cas d'une corrosion aqueuse (voir Chapitre I 5.1).

L'échantillon métallique en aluminium, magnésium ou alliage Al/Mg est préalablement enrobé dans la résine époxy et seule sa surface supérieure en contact avec la solution est polie. L'échantillon carré de ~ 2 cm de côté développe une surface d'environ 4 cm². Il est introduit dans un pot en polyéthylène avec 100 mL de solution (rapport $S/V = 4\text{ m}^{-1}$). Il est à noter que la densité de certaines solutions (SIM MKP, SIM MKP KPB et KP) est telle que l'échantillon métallique enrobé flotte ; pour ces solutions, le plot de résine est donc préalablement collé au fond du pot en polyéthylène à la colle chaude.

Ce pot est introduit (sans couvercle) dans un réacteur en acier ($V \sim 1\text{ L}$), qui est hermétiquement fermé à l'aide d'un joint à couteau en cuivre serré par 12 vis. Le réacteur est placé sous atmosphère inerte d'azote en répétant 3 fois la séquence suivante : tirage au vide jusqu'à une pression de 150 mbar, puis introduction d'azote jusqu'à 750 mbar. Le réacteur est stocké à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Des prélèvements de gaz (volume prélevé 2,6 mL, volume perdu ~ 10 mL) sont réalisés régulièrement pour des échéances allant de 1 à 100 jours puis analysés par chromatographie gazeuse (appareil Agilent 7820A, gaz vecteur argon, colonne capillaire, détecteur de type catharomètre, limite de détection correspondant à 0,01% de H₂ dans le ciel du réacteur, calibration de routine à un point par un étalon contenant 0,5% de dihydrogène, et calibration périodique avec cinq étalons contenant de 0 à 5% de H₂). La perte de H₂ à chaque échantillonnage a été prise en compte pour calculer le volume total de dihydrogène produit (voir Annexe 4 Eq.A4.1). La quantité de dihydrogène dans le réacteur est standardisée par rapport à la surface initiale de métal en contact avec la solution de corrosion. Les incertitudes sur la pression dans le réacteur (P), son volume (V), la teneur en dihydrogène et la surface métallique permettent de calculer l'erreur expérimentale associée à la mesure.

Pour des raisons de sécurité, lorsque la teneur en dihydrogène atteint 4% dans le ciel du réacteur, le réacteur est purgé puis remplacé sous atmosphère inerte d'azote.

2.4.2 Gravimétrie

La gravimétrie consiste en un suivi de la masse de l'échantillon au cours du temps. L'échantillon métallique poli a la même taille que ceux présentés en § 2.4.1, mais n'est pas enrobé dans une résine. Toutes ses faces sont donc en contact avec la solution, ce qui représente une surface d'environ 9 cm². L'échantillon est préalablement pesé puis posé sur un panier en PFA (Téflon) permettant d'exposer toutes les faces à la solution sans rayer la surface polie. Dans un pot en polyéthylène, 100 mL de solution sont ajoutés (rapport $S/V = 9 \text{ m}^{-1}$) et un barreau aimanté est placé sous le panier. Le pot est fermé par un couvercle dans lequel un trou a été fait pour laisser sortir le dihydrogène en cas de forte corrosion. Il est maintenu sous agitation magnétique, lente et continue, à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$).

A échéance régulière de 1 à 100 jours, l'échantillon métallique est extrait de la solution à l'aide d'une pince et égoutté. Il est rincé rapidement à l'eau distillée, puis abondamment à l'isopropanol ou à l'éthanol, avant d'être séché à l'air pendant 5 minutes. La masse de l'échantillon est mesurée avec une balance d'une précision $\Delta m = \pm 1 \text{ mg}$ puis celui-ci est réintroduit dans la solution de corrosion.

La variation de masse de l'échantillon Δm est calculée entre le début de l'expérience et l'échéance de mesure. Le volume de dihydrogène équivalent en cas de corrosion purement aqueuse a alors pour expression :

$$V_{H_2/S} = \frac{3}{2} * \frac{\Delta m}{S * M_{Al}} * \frac{R * T}{P} \quad (\text{Eq. III. 1})$$

avec Δm la perte de masse en g, M_{Al} la masse molaire de l'aluminium (26,98 g/mol), S la surface de l'échantillon en m², $T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar}$.

Cette formule de conversion s'appuie sur plusieurs hypothèses :

- La perte de masse est intégralement due à la dissolution de l'aluminium par corrosion.
- La dissolution du magnésium dans les alliages Al/Mg est négligée. Pour la prendre en compte, il faudrait substituer le facteur 3/2 par un facteur 1 dans l'équation (Eq.III.1), et surtout déterminer les fractions de perte de masse imputables à la corrosion de l'aluminium et du magnésium.
- La prise de masse liée à un possible phénomène de passivation par formation d'une couche d'oxyde n'est pas prise en compte.

2.4.3 Dosage des espèces dissoutes

Pour le suivi de la corrosion par dosage des espèces dissoutes, les concentrations élémentaires en Al et Mg dans la solution de corrosion sont régulièrement déterminées par ICP-AES.

Ce suivi est réalisé sur les réacteurs contenant les échantillons étudiés par gravimétrie (voir § 2.4.2). A chaque pesée, un volume de $\sim 0,5 \text{ mL}$ de solution est prélevé et introduit dans un tube à essai. Le pH est immédiatement mesuré (pH-mètre Consort C3010, sonde Mettler Toledo InLab® micropH, étalonnage avec des tampons IUPAC à 6,865, 9,180 et 12,45 à 25 °C). 100 μL de solution sont mélangés à 9,9 mL de solution d'acide nitrique HNO_3 à 2% en masse dans un tube de 15 mL ; cette acidification et dilution par un facteur 100 permet une bonne conservation de l'échantillon à température ambiante jusqu'à son analyse.

Les concentrations élémentaires dans la solution sont déterminées par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) avec le même protocole que celui décrit au Chapitre II 3.3.

Les variations des concentrations en Al et Mg, Δc_{Al} et Δc_{Mg} , sont calculées entre le début de l'expérience et la mesure. Le volume de dihydrogène équivalent en cas de corrosion purement aqueuse a alors pour expression :

$$V_{H_2/S} = \left(\frac{3}{2} * \Delta c_{Al} + \Delta c_{Mg} \right) * V_{sol} * \frac{R * T}{P * S} \quad (Eq. III. 2)$$

avec Δc la variation de concentration en Al et Mg en mol/L , V_{sol} le volume de la solution en L (qui décroît de 0,5 mL à chaque prélèvement), S la surface de l'échantillon en m^2 , $T = 298 K$ et $P = 1 bar$.

Cette formule de conversion a été établie selon les hypothèses suivantes :

- Tout le métal corrodé est dissout en solution.
- Aucune phase solide contenant Al ou Mg ne précipite en solution, que ce soit un produit de corrosion ou un précipité formé par réaction avec des ions de la solution.

2.4.4 Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Une cellule identique à celle présentée au Chapitre I 5.2 est utilisée pour réaliser les mesures électrochimiques. Elle comporte trois électrodes (Figure III-6) : deux en platine en tant que pseudo-référence et contre-électrode, et une électrode de travail en Al, Mg ou alliage Al/Mg. Il a été choisi de ne pas utiliser d'électrode de référence commerciale (comme une électrode Ag/AgCl par exemple) pour deux raisons :

- d'une part, pour éviter l'éventuelle diffusion des ions de l'électrolyte (comme Cl^-) dans la solution étudiée, modifiant sa composition. En effet, il est connu que les ions chlorures influencent la corrosion de l'aluminium même à très faible concentration [22].
- d'autre part, sur des essais de longue durée, l'embout de l'électrode en verre fritté risquerait d'être obstrué par les précipités néoformés.

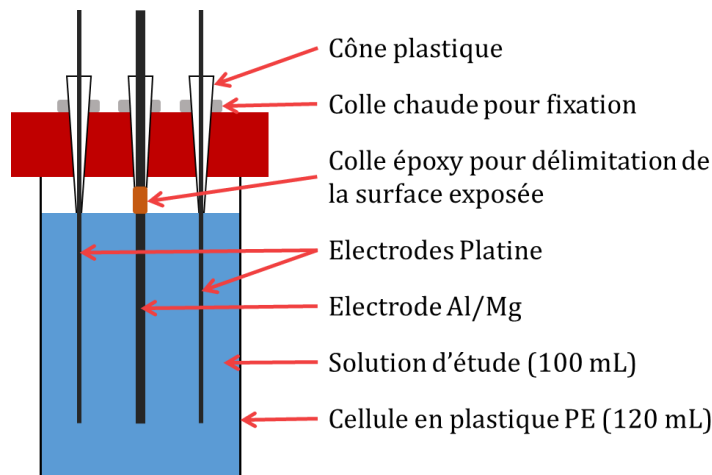


Figure III-6 : cellule électrochimique pour l'étude de la corrosion en solution.

Les électrodes solides telles que l'électrode de référence MnO_2/Mn est largement utilisée dans le béton pour les études de corrosion des barres d'armature [171] ; cependant, sa forte alcalinité empêche son utilisation dans les matériaux à base de ciment MKP proches de la neutralité, dans lesquels une lente dissolution de l'oxyde de manganèse pourrait survenir.

Les électrodes de platine sont des fils de diamètre 1 mm et de pureté 99,5% (fournisseur ThermoFisher). Elles sont découpées à la pince coupante à une longueur de 8 cm puis nettoyées à la flamme d'un chalumeau au gaz ; enfin, elles sont rincées avec de l'isopropanol avant utilisation.

L'électrode de travail en métal (Al, alliage Al/Mg) a pour dimensions $L = 9\text{ cm}$, $l = 3\text{ mm}$, $e = 1,2 - 1,5\text{ mm}$ (selon l'alliage). Elle est découpée et nettoyée selon le protocole décrit au § 2.2. Pour le magnésium pur, un fil de Mg (pureté 99,9%, diamètre 1 mm, fournisseur Goodfellow) est utilisé. Il est découpé à la pince coupante et nettoyé comme les autres métaux.

La cellule électrochimique est un pot en polyéthylène de 120 mL avec couvercle. 3 trous ($\varnothing 5\text{ mm}$) sont percés dans le couvercle avec des espacements de 2 cm entre eux ; des cônes plastiques (pointes de pipettes Ependorf, 1 mL) sont insérés et fixés à l'aide de colle chaude. Le diamètre du bout des cônes plastiques (1 mm) permet d'y insérer exactement les électrodes de platine, qui sont ainsi maintenues. Pour les électrodes rectangulaires en Al et Al/Mg plus larges, il est nécessaire de découper le bout de la pointe de pipette pour faire passer l'électrode. De la colle époxy (Araldite®) est utilisée pour fixer l'électrode et délimiter la hauteur d'électrode en contact avec la solution. Celle-ci est de $40 \pm 1\text{ mm}$. Les surfaces des électrodes de travail sont donc comprises entre 3 et 3,5 cm² (valeurs exactes données pour chaque échantillon dans l'Annexe 5), et celle de la contre-électrode est proche de 1,3 cm², ce qui donne un rapport de surface (électrode de travail/contre-électrode) compris entre 2,3 et 2,8. Enfin, la cellule électrochimique est remplie de 100 mL de solution d'étude et le couvercle est fermé hermétiquement.

Le potentiel à circuit ouvert est mesuré régulièrement de 1 à 140 jours à l'aide d'un potentiostat (AMETEK modèle PARSTAT 4000+) piloté par le logiciel Versastudio.

Entre les mesures, les échantillons sont conservés à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Les cellules sont hermétiquement fermées pour éviter l'évaporation de la solution.

2.4.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures de spectroscopie d'impédance sont réalisées sur les cellules électrochimiques présentées ci-dessus. Comme présenté au Chapitre I 5.2.3, une perturbation sinusoïdale en potentiel autour de l'OCP est appliquée, avec les caractéristiques suivantes : amplitude $\Delta E = 10\text{ mV}$, fréquence f variant de 10^7 Hz à 0.1 Hz (10 points par décade). Des essais préliminaires menés avec des valeurs de ΔE comprises entre 2 mV et 30 mV (Annexe 6) ont permis de vérifier qu'une amplitude de variation du potentiel de 10 mV est bien dans le domaine linéaire de la courbe $I = f(E)$.

L'exploitation quantitative des spectres d'impédance est fondée sur les points suivants :

- un mécanisme réactionnel de corrosion est proposé,
- à partir de celui-ci et des équations cinétiques de chaque réaction, un circuit électrique équivalent est établi,
- ce circuit équivalent est utilisé pour modéliser les spectres expérimentaux.

- Mécanisme réactionnel électrochimique

Le mécanisme réactionnel proposé pour les alliages Al/Mg est similaire à celui déjà utilisé dans la littérature pour décrire la corrosion de l'aluminium en milieu cimentaire [35, 45, 65]. Dans le cas des alliages Al/Mg, les étapes d'oxydation et de désorption sont dédoublées pour Al et Mg, et des sites électroactifs distincts pour ces deux espèces sont considérés à la surface de l'électrode ; ceci est un paramètre important permettant la résolution des équations cinétiques.

Le mécanisme réactionnel comprend six étapes :

- trois étapes de transfert de charge : l'oxydation de Al et Mg, et la réduction de l'eau.

(1a) Transfert de charge : oxydation de l'aluminium



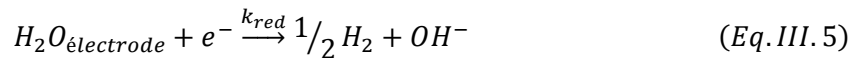
Les sites électroactifs pour l'aluminium à la surface de l'électrode sont notés s : " s " représente donc un site libre, et " Al^{+III}, s " un site occupé par un ion aluminium. Γ est le nombre de sites actifs pour Al sur la surface (en $mol. cm^{-2}$), θ la proportion de ces sites qui sont occupés par les espèces Al^{+III} ($0 \leq \theta \leq 1$), et $(1 - \theta)$ la proportion de sites libres. k_{ox} est la constante cinétique d'oxydation de Al en s^{-1} .

(1b) Transfert de charge : oxydation du magnésium



Les sites électroactifs pour le magnésium à la surface de l'électrode sont notés s' , Γ' est le nombre de sites actifs pour Mg sur la surface (en $mol. cm^{-2}$), θ' la proportion de ces sites qui sont occupés par les espèces Mg^{+II} . k_{ox}' est la constante cinétique d'oxydation de Mg en s^{-1} .

(2) Transfert de charge : réduction de l'eau



k_{red} est la constante cinétique de réduction en $cm. s^{-1}$.

- une étape de diffusion de l'eau du milieu vers l'électrode, où elle est consommée par réduction.

(3) Diffusion de l'eau vers l'électrode



c_e est la concentration d'eau dans le milieu, constante au cours du temps ($mol. cm^{-3}$) ; c_{el} est la concentration en eau libre à l'électrode ($mol. cm^{-3}$), et D est le coefficient de diffusion de l'eau dans le milieu de corrosion ($cm^2. s^{-1}$).

- deux étapes de désorption des espèces Al^{+III} et Mg^{+II} des sites électroactifs sur la surface de l'électrode.

(4a) Désorption des espèces Al^{+III} : renouvellement des sites de surface



K est la constante cinétique de désorption des espèces Al^{+III} en s^{-1} .

(4b) Désorption des espèces Mg^{+II} : renouvellement des sites de surface



K' est la constante cinétique de désorption des espèces Mg^{+II} en s^{-1} .

Ce modèle d'adsorption/désorption [172, 173, 174] sur des sites réactionnels des espèces oxydées Al^{+III} et Mg^{+II} représente à la fois la diffusion des ions de l'électrode vers le milieu de corrosion, mais aussi la passivation par la précipitation de solides contenant Al et/ou Mg. La formation de la couche d'oxyde passivante est représentée par un ralentissement des étapes de désorption dans ce modèle. Ce dernier permet donc à la fois de représenter un cas de corrosion active avec relargage des espèces Al^{+III} et Mg^{+II} en solution, et un cas de corrosion passive avec formation d'une couche passivante.

- Circuit électrique équivalent à l'impédance faradique et modélisation des spectres

A partir du mécanisme réactionnel proposé et à l'aide des équations cinétiques de chaque étape réactionnelle, il est possible de définir l'expression cinétique de l'impédance faradique Z_f . D'après cette expression, il est ensuite possible de proposer un circuit électrique équivalent pour simuler les spectres d'impédance. Ces calculs sont présentés en Annexe 7 et permettent d'établir l'expression de l'impédance faradique Z_f .

Dans le cas des expériences en solution, l'étape de diffusion de l'eau n'est évidemment pas considérée comme limitante. Dans l'expression de l'impédance de Warburg $Z_{d_{red}}$, qui représente dans le circuit électrique équivalent la limitation par la diffusion (voir Annexe 7), cela revient à prendre $\delta \rightarrow 0$ et $D \rightarrow +\infty$, ce qui donne $Z_{d_{red}} \rightarrow 0$: l'impédance de diffusion de l'eau est nulle dans le cas d'une réaction en solution aqueuse.

Le circuit électrique équivalent à l'ensemble du système expérimental est schématisé sur la Figure III-7.

Comme présenté au Chapitre I 5.2.3, le circuit comprend la contribution du milieu et celle de la réaction de corrosion, l'impédance faradique. En solution, la contribution du milieu est représentée par une résistance pure correspondant à la résistance de l'électrolyte. La contribution de la réaction de corrosion correspond à un circuit parallèle avec la capacité de double couche et l'impédance faradique. En considérant les étapes réactionnelles proposées, l'impédance faradique peut être séparée en 3 branches en parallèle : deux pour les étapes d'oxydation (Al et Mg) avec la formation éventuelle d'une couche passivante et une branche pour l'étape de réduction de l'eau. Les expressions cinétiques des différents éléments électriques du circuit sont données dans le Tableau III-10. Elles coïncident avec les expressions établies par Lahalle *et al* [65] et Bouhier *et al* [35] (avec $n_{ox} = 3$, $n_{ox}' = 2$, $n_{red} = 1$ pour le nombre d'électrons en jeu dans les demi-équations électriques).

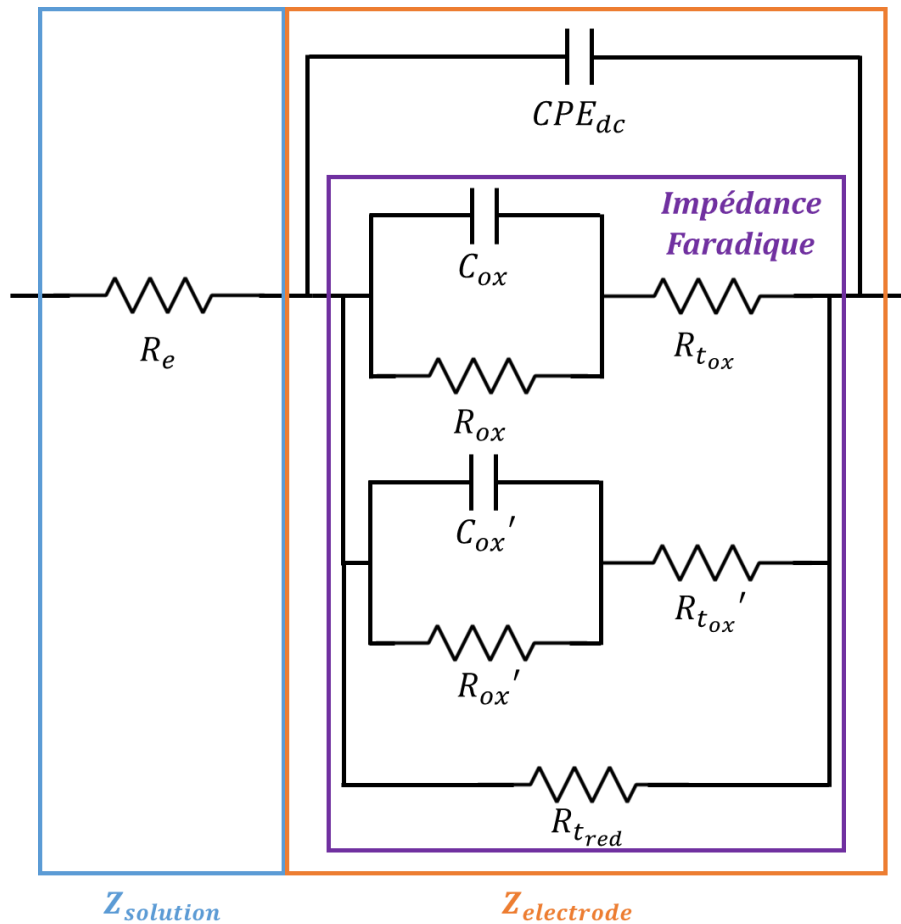


Figure III-7 : circuit électrique équivalent au système électrochimique étudié, avec 2 électrodes en platine (référence & contre-électrode) et une électrode de travail en alliage Al/Mg dans une solution aqueuse.

Le circuit électrique correspondant au processus faradique met en évidence trois capacités électriques, CPE_{dc} , C_{ox} et C_{ox}' , et donc trois constantes de temps. Or, il est expérimentalement observé sur tous les spectres d'impédance une seule boucle capacitive. Dans le cas où ce circuit équivalent complet a été utilisé pour modéliser les données expérimentales, il a été obtenu des valeurs de l'ordre de $10^{-13} F$ pour les capacités C_{ox} et C_{ox}' et $10^{-5} F$ pour C_{dc} . Les expressions de C_{ox} et C_{ox}' rapportées dans le Tableau III-10 montrent que dans le cas d'une passivation de l'électrode, le transfert de charge d'oxydation est lent, donc les résistances $R_{t_{ox}}$ et $R_{t_{ox}'}$ sont grandes et les capacités C_{ox} et C_{ox}' très faibles. Ces constatations confirment que les capacités C_{ox} et C_{ox}' n'influent pas sur la valeur de l'impédance dans la gamme de fréquences étudiée, car elles sont négligeables devant la capacité de double-couche.

Tableau III-10 : expressions des éléments électriques du circuit équivalent en fonction des paramètres cinétiques du mécanisme réactionnel.

Paramètres électriques	Représentation	Expression	Termes
$R_e (\Omega)$	Electrolyte	R_e	
CPE_{dc}	Double-couche à l'interface	$Z_{CPE_{dc}} = \frac{1}{C_{dc} * (j\omega)^\beta}$	C_{dc} (F.s ^{β-1}) et β (sans unité) termes de la CPE
$R_{t_{ox}} (\Omega)$	Transfert de charge : oxydation d'Al	$R_{t_{ox}} = \frac{1}{3FS * b_{ox} k_{ox} \Gamma(1 - \theta)}$	$b_{ox} = \frac{(1-\alpha_{ox})3F}{RT}$ (C.J ⁻¹) avec α_{ox} (sans unité) le coefficient de transfert de charge d'oxydation d'Al
$R_{ox} (\Omega)$	Résistance de la couche d'oxyde d'Al formée	$R_{ox} = \frac{k_{ox} R_{t_{ox}}}{K}$	
$C_{ox} (F)$	Capacité de la couche d'oxyde d'Al formée	$C_{ox} = \frac{1}{k_{ox} R_{t_{ox}}}$	
$R_{t_{ox}'} (\Omega)$	Transfert de charge : oxydation de Mg	$R_{t_{ox}'} = \frac{1}{2FS * b_{ox}' k_{ox}' \Gamma'(1 - \theta')}$	$b_{ox}' = \frac{(1-\alpha_{ox}')2F}{RT}$ (C.J ⁻¹) avec α_{ox}' (sans unité) le coefficient de transfert de charge d'oxydation de Mg
$R_{ox}' (\Omega)$	Résistance de la couche d'oxyde de Mg formée	$R_{ox}' = \frac{k_{ox}' R_{t_{ox}'}}{K'}$	
$C_{ox}' (F)$	Capacité de la couche d'oxyde de Mg formée	$C_{ox}' = \frac{1}{k_{ox}' R_{t_{ox}'}}$	
$R_{t_{red}} (\Omega)$	Transfert de charge : réduction de l'eau	$R_{t_{red}} = \frac{1}{-FS * b_{red} k_{red} c_{el}}$	$b_{red} = -\frac{\alpha_{red}F}{RT}$ (C.J ⁻¹) avec α_{red} (sans unité) le coefficient de transfert de charge en réduction

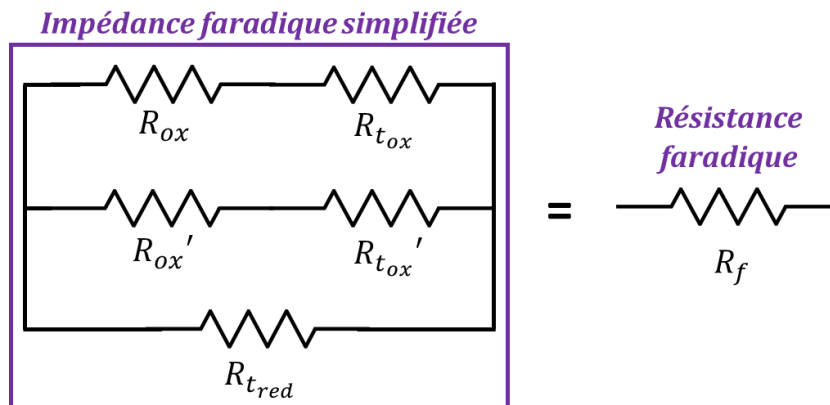


Figure III-8 : impédance faradique équivalente pour le système électrochimique étudié (électrode de travail en Al/Mg dans une solution aqueuse)

En conséquence, l'impédance faradique dans notre système est constituée de cinq résistances, ce qui est équivalent à une résistance faradique pure (Figure III-8).

Enfin, dans le cas d'une passivation de l'électrode, les résistances R_{ox} et R_{ox}' des couches d'oxydes sont grandes, car l'oxyde solide est peu conducteur. En considérant que ces résistances sont très grandes devant celles de transfert de charge, l'impédance faradique Z_f est approximativement égale à la résistance de transfert de charge associée à la réduction de l'eau.

$$Z_f = R_f \sim R_{t_{red}} \quad (Eq. III. 9)$$

La modélisation des spectres d'impédance expérimentaux à l'aide du circuit électrique équivalent est réalisée principalement à l'aide du logiciel ZView®, ainsi que d'un script Python écrit dans le cadre de la thèse pour cet objectif.

- Calcul du courant de corrosion et du volume de dihydrogène équivalent

La résistance faradique en fonction du temps est obtenue par la modélisation des spectres expérimentaux. Les mesures sont effectuées à l'OCP, pour lequel le courant est nul :

$$I_{OCP} = 0 = I_{ox} + I_{red} \quad (Eq. III. 10)$$

Le courant de corrosion est alors défini par :

$$I_{corr} = I_{ox} = -I_{red} \quad (Eq. III. 11)$$

Il est alors possible de déduire ce courant de l'expression du courant de réduction de l'eau (Eq. A7.9) et de celle de la résistance de transfert de charge en réduction (Eq.A7.26) :

$$I_{corr} = -I_{red} = -\frac{1}{b_{red}R_{t_{red}}} = \frac{RT}{\alpha_{red}F} * \frac{1}{R_{t_{red}}} \quad (Eq. III. 12)$$

En utilisant la simplification du circuit électrique équivalent (Eq. III.9), on obtient l'expression du courant de corrosion :

$$I_{corr} = \frac{RT}{\alpha_{red}F \times R_f} \quad (Eq. III. 13)$$

avec α_{red} le coefficient de transfert de charge de réduction de l'eau dans le système. Dans cette étude, nous considérons $\alpha_{red} = 0,5$, ce qui est cohérent avec la littérature (voir Annexe 8).

Afin de comparer cette technique de suivi de la corrosion aux autres techniques utilisées dans cette étude, un volume de dihydrogène équivalent est calculé. La quantité molaire de dihydrogène produit est liée au nombre d'électrons échangés :

$$n_{H_2} = \frac{1}{2} * n_e = \frac{1}{2} * \frac{Q}{F} \quad (Eq. III. 14)$$

avec Q la quantité de charge électrique (en C) et F la constante de Faraday ($F = 96\,485\text{ C/mol}$).

Le courant de corrosion est directement relié à la charge électrique :

$$I_{corr} = \frac{dQ}{dt} \quad (Eq. III. 15)$$

D'où l'expression du volume de dihydrogène équivalent normalisé par la surface de l'électrode :

$$V_{H_2/S}(t) = \frac{1}{S} * \frac{n_{H_2}RT}{P} = \frac{1}{S} * \frac{RT}{P} * \frac{1}{2F} * \int_0^t I_{corr}(t)dt \quad (Eq. III. 16)$$

avec S la surface de l'échantillon en m^2 , $T = 298 K$ et $P = 1 bar$.

Les valeurs du courant de corrosion sont mesurées à différents temps t_i . Le calcul du volume de dihydrogène s'effectue par intégration des valeurs discrètes de I_{corr} par la méthode des trapèzes :

$$\int_0^{t_n} I_{corr}(t)dt = \sum_{i=0}^{n-1} (t_{i+1} - t_i) * \frac{(I_{corr}(t_i) + I_{corr}(t_{i+1}))}{2} \quad (Eq. III. 17)$$

- Cas des alliages Al/Mg : comparaison avec la littérature

Les expressions de Z_f (Eq. III.9) et I_{corr} (Eq. III.13) établies dans le cas de la corrosion des alliages Al/Mg sont identiques à celles établies dans le cas de la corrosion de l'aluminium pur [35, 45, 65]. La prise en compte du magnésium dans le mécanisme réactionnel, par la considération d'étapes d'oxydation et de désorption pour Mg, conduit dans le circuit électrique de Z_f à une branche supplémentaire en parallèle, identique à celle de l'oxydation de l'aluminium. Le circuit électrique pouvant être simplifié de la même manière que dans le cas de l'aluminium, les expressions finales de Z_f et I_{corr} ne sont pas modifiées par la considération du magnésium dans l'alliage.

Cette simplification du circuit électrique équivalent pourrait être remise en cause dans le cas où un phénomène de limitation de la corrosion par la diffusion de l'eau apparait sur les spectres d'impédance expérimentaux.

- Influence de la température de l'échantillon

La résistance faradique de l'aluminium dans la solution « SIM MKP » après 140 jours d'immersion a été mesurée à différentes températures. Pour cela, la cellule d'électrochimie est placée dans un bain thermostaté ; la température est établie et maintenue pendant 1 heure avant la mesure de SIE.

La Figure III-9 présente la variation de R_f pour une température comprise entre 5 et 35°C. La valeur de résistance mesurée est fortement dépendante de la température et décroît quand T augmente ; cela est cohérent avec une cinétique de corrosion plus rapide quand la température augmente. La décroissance de R_f avec T est exponentielle, ce qui est lié aux expressions des constantes cinétiques intrinsèques de transfert de charge k_{ox} et k_{ox}' (Eq.A7.2 et Eq.A7.6) et k_{red} (Eq.A7.10).

Une variation de température de 20 à 30°C implique une division par 2 de la valeur de R_f . La température à laquelle sont conservés et mesurés les échantillons doit donc être contrôlée précisément pour éviter des variations de la vitesse de corrosion. Les échantillons sont placés dans une salle thermostatée à $20 \pm 0,2^\circ C$.

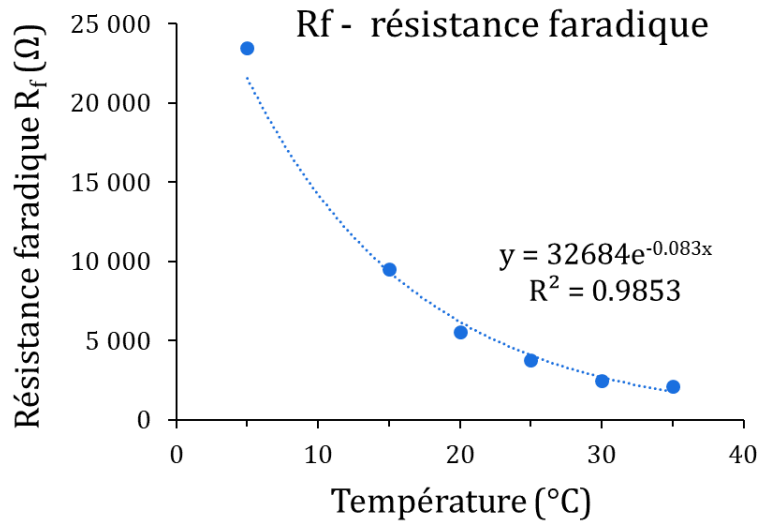


Figure III-9 : évolution de la résistance faradique de l'aluminium en fonction de la température de la solution « SIM MKP » (mesures réalisées sur un même échantillon après 140 j d'immersion).

2.4.6 Récapitulatif

Les quatre techniques d'analyse quantitative mises en œuvre sont complémentaires. Avec la CPG, la quantité de dihydrogène produite par la réduction de l'eau est mesurée. La gravimétrie détermine la perte de masse résultant de l'oxydation du métal, mais les résultats peuvent être biaisés par la formation d'une couche d'oxyde engendrant une prise de masse. Le dosage des espèces dissoutes en solution permet de mesurer la quantité d'aluminium ou de magnésium présente dans les différentes solutions suite à l'oxydation. Enfin, la SIE mesure le courant de corrosion.

Pour toutes ces techniques, il est possible, grâce aux équations présentées, de calculer un dégagement de dihydrogène équivalent afin de comparer les mesures. La Figure III-10 récapitule les expérimentations menées et les formules de calcul du volume de dihydrogène équivalent.

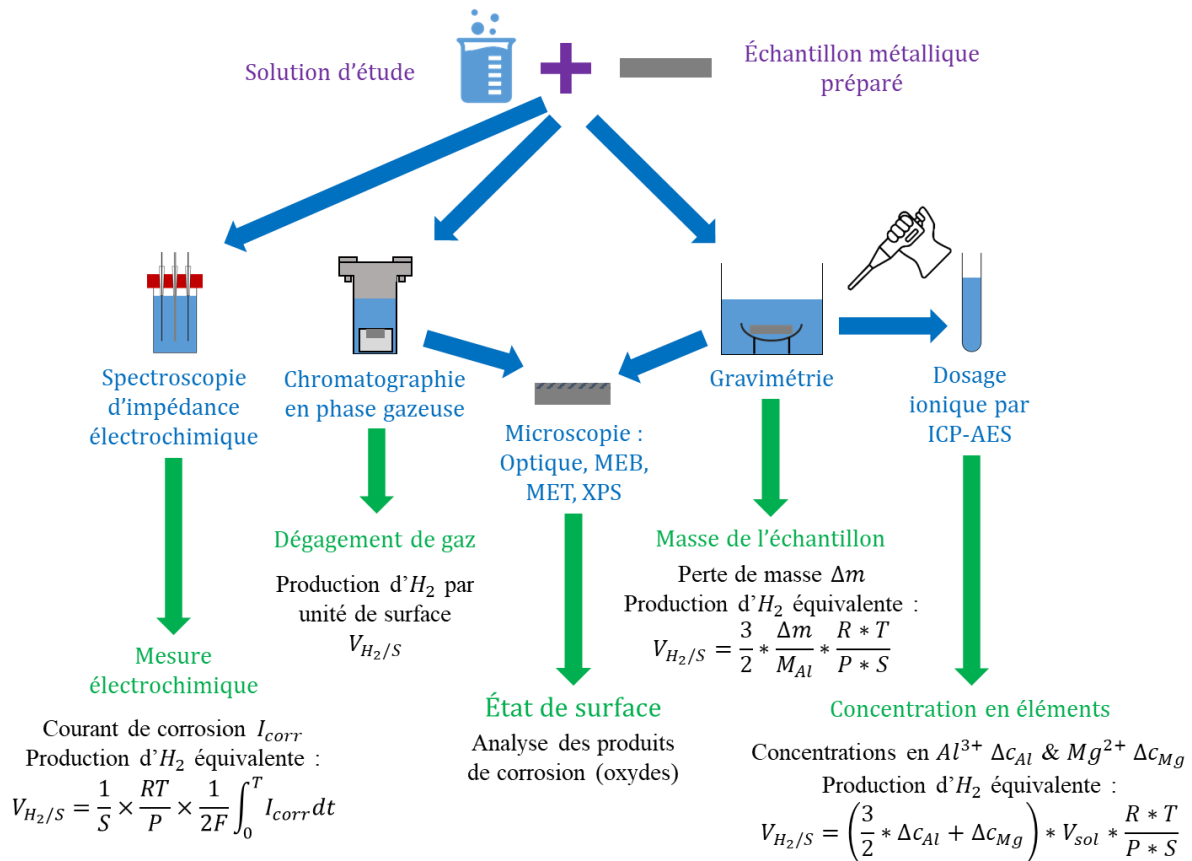


Figure III-10 : schéma récapitulatif des techniques de suivi de la corrosion en solution, et formules de calcul des dégagements de dihydrogène équivalents.

2.5 Caractérisation des échantillons corrodés

Les échantillons corrodés dans les solutions sont analysés après avoir été extraits du milieu de corrosion. Lorsque le terme de l'expérience est arrivé, l'échantillon métallique est extrait de la solution à l'aide d'une pince et égoutté. Il est rincé rapidement à l'eau distillée, puis abondamment à l'isopropanol ou éthanol, avant d'être séché à l'air pendant 5 minutes. Les échantillons sont ensuite conservés sous atmosphère contrôlée (humidité relative 20% maintenue par une solution saturée d'acétate de potassium, température 23 ± 2 °C) dans une enceinte étanche.

Plusieurs techniques sont alors utilisées pour étudier la surface de corrosion de l'échantillon (Tableau III-11). L'objectif est d'identifier la couche oxydée formée et déterminer son épaisseur. Les observations sont réalisées par des méthodes de microscopie de résolution croissante, avec des échelles d'observation de plus en plus petites : la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET). De la spectrométrie photoélectronique X (XPS) est également réalisée pour obtenir des informations supplémentaires sur les solides formés.

Tableau III-11 : techniques expérimentales d'analyse des couches oxydées mises en œuvre dans cette étude.

Technique d'analyse	Emplacement	Type	Résolution
Microscopie optique	Surface	Qualitatif	~ 10 µm
MEB	Surface	Analyse élémentaire et morphologie des couches	~ 50 nm
MET	Profil en profondeur	Analyse élémentaire et morphologie des couches	~ 5 nm
XPS	Surface & Profil en profondeur	Analyse élémentaire, degré d'oxydation et structure cristalline	~ nm

2.5.1 Microscopie optique

Les observations au microscope optique des surfaces des échantillons sont réalisées avec un microscope Nikon Eclipse LV100D en mode réflexion. Les images sont acquises à l'aide du logiciel NIS Elements avec des objectifs Nikon LU Plan de grossissements 5 à 20.

2.5.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet de réaliser des images de surface à plus petite échelle, de l'ordre du micromètre. Les images sont effectuées en électrons secondaires pour étudier la topologie de la surface. Les photons X sont analysés par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX), permettant d'obtenir une cartographie de la composition atomique de l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage utilisé au cours de ce travail est un FEI Inspect S50, dont l'intensité du courant de sonde est de 50 nA et la tension d'accélération est de 15 kV, utilisé en mode *high vacuum*. La distance de travail est de 9,7 mm. L'analyse EDX est réalisée avec un détecteur de photons X BRUKER X-Flash SSD 10 mm².

2.5.3 Microscopie électronique en transmission

Pour les analyses MET, il est nécessaire de préparer une lame mince de l'échantillon à analyser. Les deux étapes, préparation de la lame mince et analyse MET, sont effectuées par Serma Technologies à Grenoble.

Un dépôt de protection en platine est réalisé sur la surface de l'échantillon, permettant également une bonne conduction électrique. Un FIB-SEM (Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy) Solaris de Tescan est utilisé pour la découpe de la lame mince. L'échantillon est coupé avec le faisceau ionique du FIB tandis que le faisceau électronique du MEB permet l'imagerie pour opérer. La lame mince est extraite puis amincie (Figure III-11) ; la découpe de finition est réalisée à faible tension. La taille de la lame mince est de 10 µm de large sur 5 µm de profondeur dans l'échantillon. Une seule lame mince est effectuée par échantillon, en essayant de la prélever dans une zone représentative définie par les observations de surface réalisées au microscope électronique à balayage.

Les observations MET sont effectuées à la tension d'accélération de 200 kV avec un TEM Tecnai OSIRIS de FEI équipé d'un détecteur X-EDS avec une technologie ChemiSTEM. Des clichés de diffraction des rayons X sont effectués pour déterminer la structure cristallographique des phases observées.

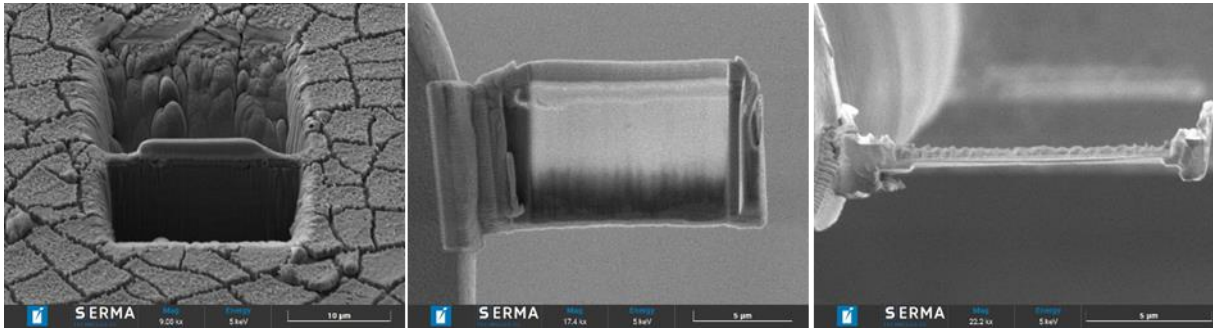


Figure III-11 : préparation d'une lame mince au FIB-SEM. Gauche : découpe dans l'échantillon, milieu : amincissement de la lame, droite : vue de dessus.

2.5.4 Spectrométrie photoélectronique X

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) consiste en l'analyse des photoélectrons émis par un échantillon bombardé de rayons X. Cette technique permet de déterminer la composition élémentaire d'une couche de surface de faible épaisseur (de l'ordre de 5-10 nm), ainsi que d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation et sur l'environnement des éléments analysés. Couplée à un canon ionique, l'XPS permet d'établir un profil dans la profondeur de l'échantillon en creusant progressivement celui-ci. Par contre, la surface de la zone caractérisée est relativement importante, le diamètre du faisceau étant en général de l'ordre du millimètre.

Les analyses XPS sont réalisées par Serma Technologies à Ecully à l'aide d'un instrument Thermo K-alpha+, avec une source Al K α monochromatisée et le logiciel de traitement Advantage, et en collaboration avec Frédéric Miserque du Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) du CEA Saclay (DES/ISAS/DRMP/S2CM/LECA). Des spectres de surface sont réalisés sur des références d'oxydes en poudre, ainsi que sur les surfaces brutes des échantillons, avec les paramètres suivants : profondeur d'analyse < 10 nm (\sim 3 nm), diamètre de l'aire analysée 400 μ m. Le seuil de détection pour l'analyse qualitative est de 0,1 à 0,5% atomique, et l'incertitude associée à l'analyse quantitative est de \pm 20% ; cette dernière est réalisée en haute résolution à 50 ou 20 eV d'énergie de passage. Les positions des pics sont recalées par rapport à la position du pic théorique C 1s à 284,8 eV des composés aliphatiques.

Des profils de composition dans la profondeur sont réalisés sur les échantillons. Un canon à ions Ar est utilisé avec une tension d'alimentation de 2 kV pendant des temps de 20, 35 ou 60 sec. Le diamètre de l'aire analysée est de 400 μ m. La vitesse d'abrasion des composés érodés étant inconnue, un ordre de grandeur de l'épaisseur abrasée est donné en se référant à l'abrasion de SiO₂. La vitesse d'abrasion d'une couche de SiO₂ est de 9.2 nm/min pour un cratère de 2 * 1 mm².

3 Comparaison des techniques analytiques de suivi de la corrosion de l'aluminium dans diverses solutions porales synthétiques

La corrosion de l'aluminium est étudiée dans trois solutions porales synthétiques : « SIM Portland », « SIM MKP KPB » et « SIM équilibre K-struvite+B ». Ces trois solutions sont chimiquement très différentes : la première est fortement basique ; les deux suivantes ont un pH autour de 8. La solution « SIM MKP KPB » est très concentrée alors que la solution « SIM équilibre K-struvite+B » a une force ionique 10 fois plus faible. Il est donc attendu que la corrosion de l'aluminium dans ces solutions soit différente, ce qui est confirmé expérimentalement (Figure III-12) en observant les échantillons après corrosion. Les quatre techniques quantitatives de suivi de la corrosion décrites précédemment sont comparées pour chacun des systèmes étudiés afin de déterminer celles qui sont les plus appropriées.

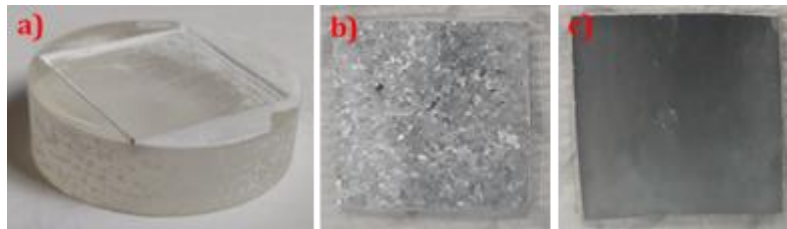


Figure III-12 : échantillon d'Al après immersion dans une solution. a) 27 j dans « SIM Portland » – b) 96 j dans « SIM MKP KPB » – c) 96 j dans « SIM éq K-str+B ».

3.1 Aluminium en solution « SIM Portland » simulant la solution porale d'une pâte de ciment CEMV

La solution « SIM Portland » représente la solution porale d'une pâte de ciment CEMV ; elle a un pH de 13, ce qui doit entraîner une corrosion forte de l'aluminium d'après le diagramme E-pH. Le suivi de la corrosion par gravimétrie et dosage ionique dans cette solution est également réalisé sur un échantillon de métal enrobé dans un plot de résine époxy, de manière identique à la chromatographie en phase gazeuse, ce qui facilite les mesures gravimétriques lorsque l'échantillon métallique a perdu beaucoup de masse.

Placé dans cette solution, l'aluminium provoque immédiatement un dégagement de gaz observable à l'œil nu. Au bout de quelques jours, une diminution de l'épaisseur de l'échantillon est notée. A partir de 12 jours d'immersion, un précipité blanc est observé dans la solution et sur l'échantillon. Enfin, à 25 jours environ, le métal a été complètement corrodé et a disparu, il ne reste que le plot de résine époxy dans lequel il était enrobé (Figure III-12 a).

Le précipité formé dans la solution est récupéré et analysé par DRX (Figure III-13). Il s'agit d'un mélange de différents polymorphes d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$: de la bayerite, de la nordstrandite et de la gibbsite. Une petite fraction du composé semble sous forme amorphe puisqu'une large bosse est observée sur le diffractogramme aux faibles angles. L'hydroxyde d'aluminium est effectivement susceptible de précipiter lors de la corrosion d'Al en milieu fortement basique lorsque la concentration élémentaire est suffisante.

Le suivi pH-métrique effectué dans la solution montre que le pH décroît de sa valeur initiale de 13,6 jusqu'à 12,5 (Figure III-14 gauche) ; à 12 jours, de manière concomitante à l'apparition d' $Al(OH)_3$, le pH augmente et se stabilise à 12,9. L'analyse de la solution montre que la concentration en aluminium

croît rapidement pendant les 6 premiers jours d'immersion, se stabilise autour de 100 mmol/L puis tend à diminuer (Figure III–14 droite).

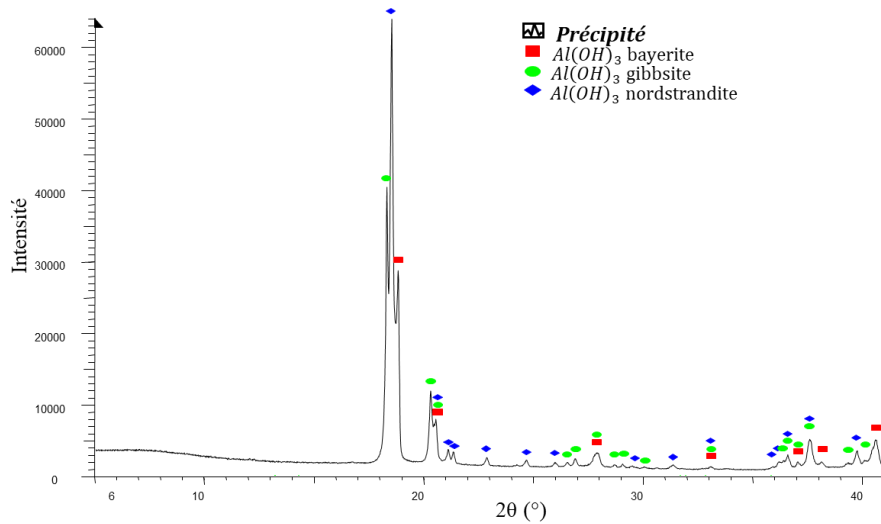


Figure III–13 : diffractogramme du précipité formé (Al dans la solution « SIM Portland »).

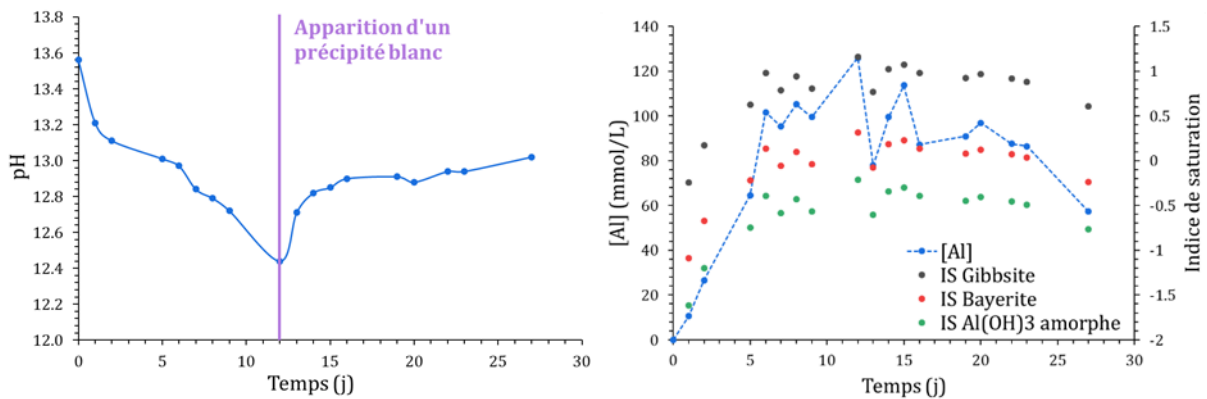
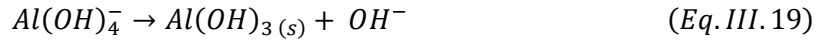
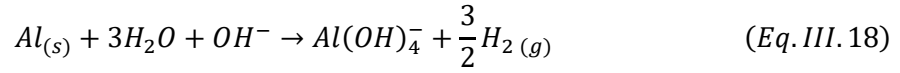


Figure III–14 : corrosion d'Al dans « SIM Portland ». Gauche : évolution du pH, droite : concentration élémentaire en Al et indices de saturation de différentes phases d' $Al(OH)_3$.

Les indices de saturation de la solution par rapport aux différentes phases d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite, bayerite et $Al(OH)_3$ amorphe) sont calculés à l'aide du logiciel de spéciation géochimique JChess à partir des valeurs de concentration en Al^{3+} et de pH mesurées expérimentalement. Au bout de 2 jours d'immersion de l'aluminium, la solution est déjà sursaturée par rapport à la gibbsite et sa formation est thermodynamiquement possible. De même, au bout de 6 jours, la solution devient sursaturée par rapport à la bayerite. La solution reste en revanche toujours sous-saturée par rapport à l'hydroxyde d'aluminium amorphe. D'un point de vue expérimental, la formation du précipité n'a été détectée qu'à partir de 12 j. On ne peut cependant exclure que des germes se soient formés à une échéance plus précoce, mais en quantité trop faible pour être mise en évidence visuellement. Il est également possible que, malgré la sursaturation de la solution dès 2 j (bayerite) ou 6 j (gibbsite), la précipitation d'hydroxyde d'aluminium soit cinétiquement limitée, et se produise après un temps plus long (existence d'une période d'induction pour la nucléation des cristaux).

L'oxydation et la dissolution de l'aluminium lors du processus de corrosion consomme un ion hydroxyde (Eq.III.18), expliquant la diminution de pH observée pendant 12 jours. La précipitation de l'hydroxyde d'aluminium solide relargue un ion hydroxyde (Eq.III.19), provoquant l'augmentation de pH observée entre 12 et 14 jours.



Lors des essais de suivi du dégagement de dihydrogène par CPG, il est à noter qu'à cause de la très forte production de gaz, l'expérience a dû être interrompue pendant les week-ends pour ne pas dépasser la teneur de 4% en dihydrogène dans le réacteur. Les mesures ont donc été corrigées en extrapolant la production de H_2 du vendredi sur toute la durée du week-end.

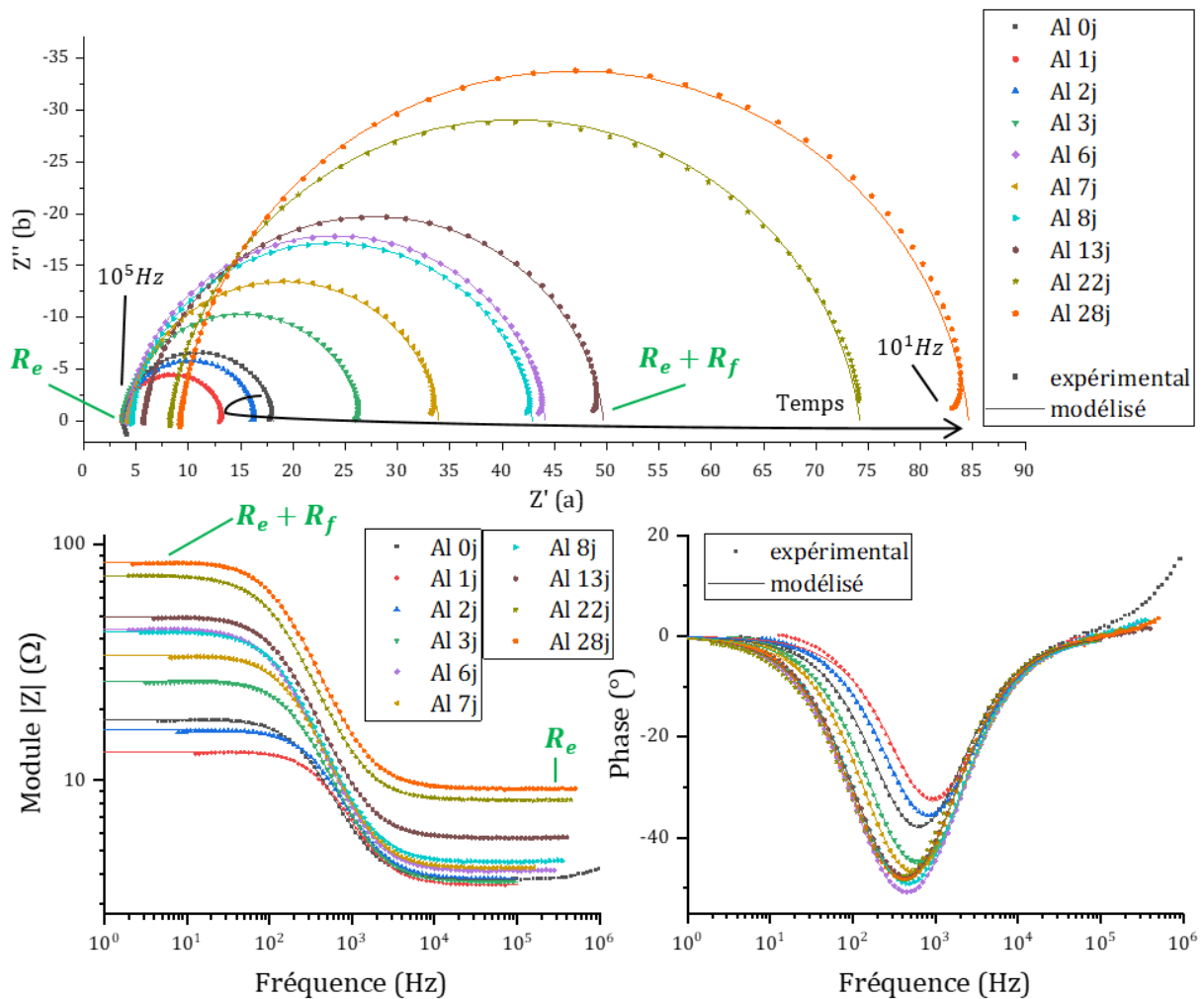


Figure III-15 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (Al dans la solution « SIM Portland »).

Les spectres d'impédance expérimentaux et modélisés sont présentés sur la Figure III-15. L'impédance est mesurée sur une gamme de fréquences allant de $10^7 Hz - 0,1 Hz$ mais les données à très hautes et très basses fréquences sont très bruitées ; la modélisation des spectres est réalisée sur une gamme réduite

allant de 10^6 Hz à 1 Hz environ. En s'appuyant sur le circuit électrique équivalent présenté Figure III-7, l'interprétation graphique suivante peut être faite :

- la valeur de résistance R_e correspond à la valeur minimale de Z' à haute fréquence ($f \sim 10^5 \text{ Hz}$) pour $Z'' = 0$, au départ du demi-cercle,
- la valeur de résistance $R_e + R_f$ correspond à la valeur maximale de Z' à basse fréquence ($f \sim 10^1 \text{ Hz}$) pour $Z'' = 0$, à l'arrivée du demi-cercle,
- les paramètres de la capacité de double-couche déterminent la hauteur du demi-cercle et les variations de la phase de l'impédance.

Il peut être observé que la résistance de l'électrolyte R_e augmente au cours du temps. R_e est inversement proportionnelle à la conductivité de la solution aqueuse ; cela signifie donc que la conductivité de la solution diminue, ce qui peut résulter de plusieurs facteurs :

- la diminution du pH jusqu'à l'échéance de 12 j,
- la consommation d'aluminium dissous suite à la précipitation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ aux échéances ultérieures.

La résistance faradique augmente également au cours du temps, comme indiqué par le diamètre du demi-cercle qui augmente.

Les paramètres de modélisation sont donnés en Annexe 5 (Tableau A5.1). La modélisation des spectres réalisée est de bonne qualité, comme il peut être observé sur la Figure III-15. L'erreur expérimentale sur la valeur de R_f , estimée lors de la modélisation, reste faible, inférieure à 2%.

Le dégagement de dihydrogène équivalent déduit des résultats obtenus à partir des quatre techniques de suivi de la corrosion est présenté sur la Figure III-16. L'établissement des erreurs expérimentales pour chacune des techniques est expliqué dans l'Annexe 4.

Il peut être constaté que le dégagement de dihydrogène est extrêmement élevé dans tous les cas : il atteint plus de 1000 L/m^2 après 15 jours d'immersion de l'aluminium dans la solution « SIM Portland ». Cela confirme que le processus de corrosion est rapide ; il est également total, la corrosion ne s'arrêtant que lorsque tout le métal est corrodé.

Jusqu'à 12 jours, c'est-à-dire l'échéance de début de précipitation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$, toutes les techniques donnent des résultats similaires si l'on tient compte des incertitudes expérimentales. Après 12 jours d'immersion, des écarts apparaissent.

- La mesure de la corrosion par dosage de l'aluminium dissous devient inadaptée puisqu'une fraction de l'aluminium précipite en solution sous forme d' $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- La mesure par gravimétrie diffère des autres mesures avec un dégagement de dihydrogène équivalent plus élevé. La production du dihydrogène reste à peu près constante pour la mesure en gravimétrie tout au long de l'expérience, alors que la production mesurée par CPG et SIE diminue par épuisement de l'aluminium métal. Cet écart pourrait provenir d'une épaisseur initiale plus importante de l'échantillon d'Al métal dans l'expérience de gravimétrie, du fait d'un polissage plus rapide, ayant donc abrasé moins de matière. Par ailleurs, la surface réactive est considérée comme constante au cours de l'expérience, égale à la surface métallique initialement en contact avec la solution à la

surface du plot de résine époxy. La corrosion étant importante, il est vraisemblable que l'étendue de la surface de contact entre la solution et le métal évolue au cours de l'expérience. Cette évolution pourrait ne pas être reproductible selon les expériences, et induire les écarts expérimentaux observés.

- Les mesures par CPG et SIE sont très proches tout au long de l'expérience. L'écart reste inférieur aux incertitudes expérimentales. Ce résultat valide l'analyse quantitative réalisée à partir des spectres SIE ainsi que le mécanisme réactionnel proposé pour la corrosion.

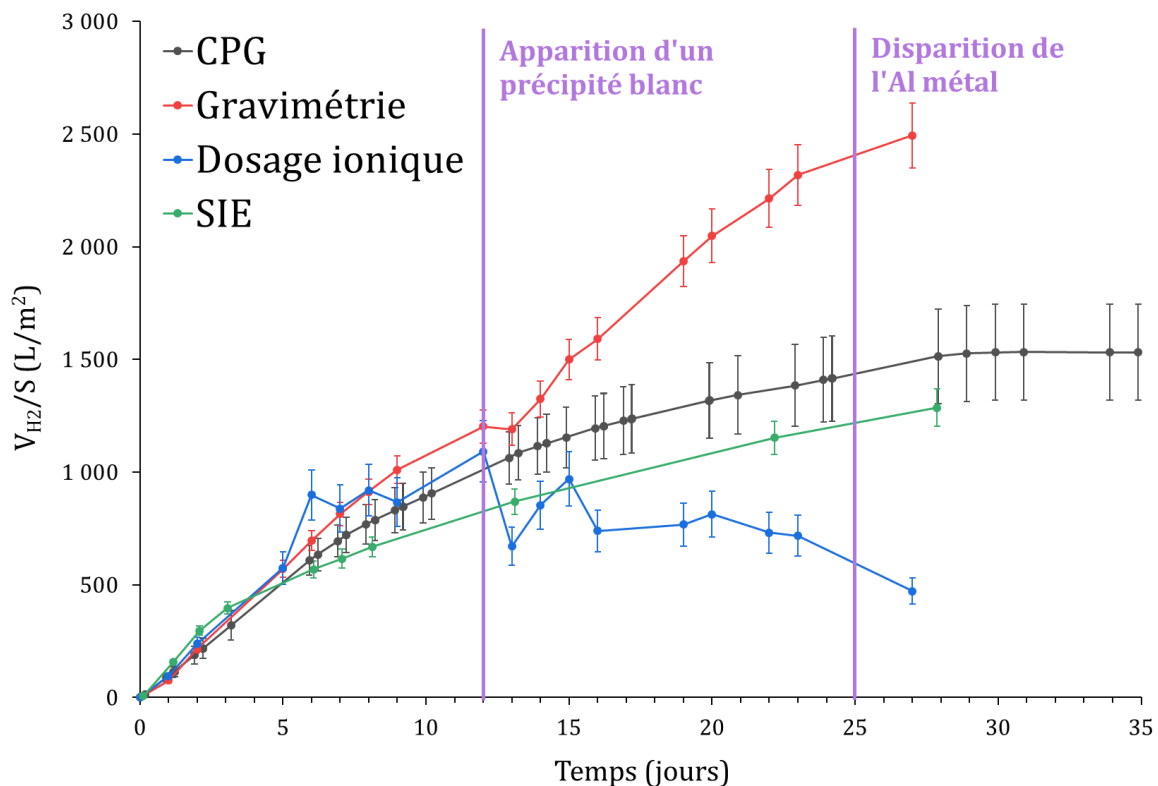


Figure III-16 : comparaison des productions de dihydrogène de corrosion déterminées par les 4 techniques de suivi (Al dans la solution « SIM Portland »).

La corrosion de l'aluminium en solution « SIM Portland », représentative de la solution porale d'une pâte de ciment CEM V, est rapide et totale, tout le métal étant dissous dans la solution après 25 j d'essai. De l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ précipite sous plusieurs formes cristallines lorsque la concentration en aluminium dissous atteint environ 100 mmol/L. Cette précipitation provoque une augmentation du pH, ainsi qu'une stabilisation puis diminution de la concentration d'aluminium dissous en solution.

Les spectres d'impédance électrochimique expérimentaux ont pu être modélisés avec succès en utilisant le circuit électrique équivalent présenté préalablement. Cela permet de valider le mécanisme réactionnel de corrosion en 4 étapes considéré pour l'aluminium. Les quatre techniques quantitatives de mesure de la vitesse de corrosion ont ensuite été comparées. En l'absence de précipitation d' $Al(OH)_3$, ces techniques fournissent des résultats équivalents. En revanche, lorsqu'une fraction de l'aluminium dissous en solution précipite sous forme d' $Al(OH)_3$, le dosage ionique devient inadapté. Les mesures du dihydrogène de corrosion par CPG et la spectroscopie d'impédance électrochimique fournissent par ailleurs des mesures de la vitesse de corrosion très proches tout au long de l'expérience.

3.2 Aluminium en solution « SIM MKP KPB » simulant la solution porale de la pâte de ciment MKP à 28 jours d'hydratation

La solution « SIM MKP KPB » représente la solution porale de la pâte de ciment MKP après 28 j d'hydratation, sans les éléments secondaires Mg, Na, S et Ca entraînant la précipitation d'une espèce solide. Elle possède un pH de 7,7 qui se situe dans le domaine de passivation de l'aluminium d'après le diagramme E-pH.

Placé dans cette solution, l'aluminium ne provoque aucun dégagement de gaz visible. Après 96 jours d'immersion, le métal est extrait de la solution ; sa surface n'apparaît plus polie et fait apparaître de nombreuses facettes miroitantes (Figure III-12 b).

Le suivi pH-métrique effectué dans la solution ne montre pas d'évolution significative de 0 j à 96 j (variation n'excédant pas 0,2 unité pH). Le dosage de l'aluminium dissous indique que sa concentration augmente linéairement jusqu'à atteindre 9,3 mmol/L à 96j.

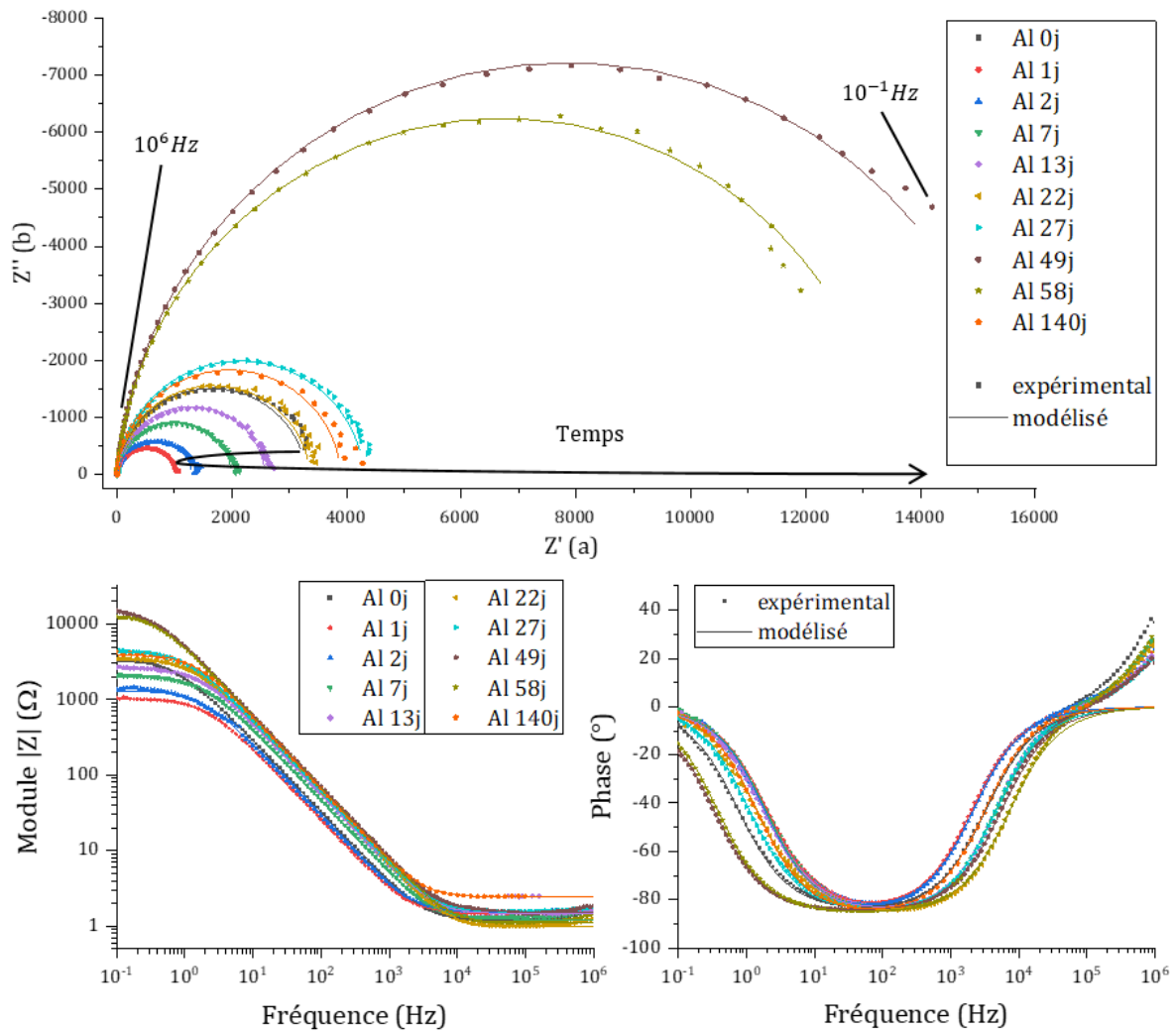


Figure III-17 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (Al dans la solution « SIM MKP KPB »).

Le suivi gravimétrique indique que la masse de l'échantillon augmente entre 0 j et 1 j, avant de diminuer de manière continue. Cette prise de masse initiale représente 5 mg, soit 0,6% de la masse de l'échantillon (contre une perte de masse finale représentant un peu plus de 3% de la masse de l'échantillon) ; elle pourrait être liée à plusieurs phénomènes :

- la formation d'une couche de passivation d'oxyde/hydroxyde d'aluminium, ce qui induit une compétition entre corrosion (perte de masse) et passivation (prise de masse).
- l'adsorption d'eau ou d'espèces ioniques sur la surface métallique, ou la précipitation d'espèces solides phosphatées, la solution étant fortement concentrée en K^+ et PO_4^{3-} . Ces processus peuvent provoquer une prise de masse si les solides ou espèces adsorbées ne sont pas éliminés de la surface métallique lors du rinçage préalable à la pesée.

En conséquence de cette prise de masse, la masse initiale de l'échantillon considérée pour calculer ensuite le dégagement de H_2 équivalent est prise à 1j.

Les spectres d'impédance expérimentaux et modélisés sont présentés Figure III-17. La résistance faradique augmente au cours du temps, avec le diamètre du demi-cercle qui augmente ; l'impédance est bien plus élevée que dans la solution SIM Portland (100 fois plus environ).

Les paramètres de modélisation sont donnés en Annexe 5 (Tableau A5.2). La modélisation des spectres est de bonne qualité. L'erreur expérimentale sur la valeur de R_f est de l'ordre de 5 à 10% selon l'échéance. La résistance de l'électrolyte R_e est plutôt stable autour de $1,5 \Omega$.

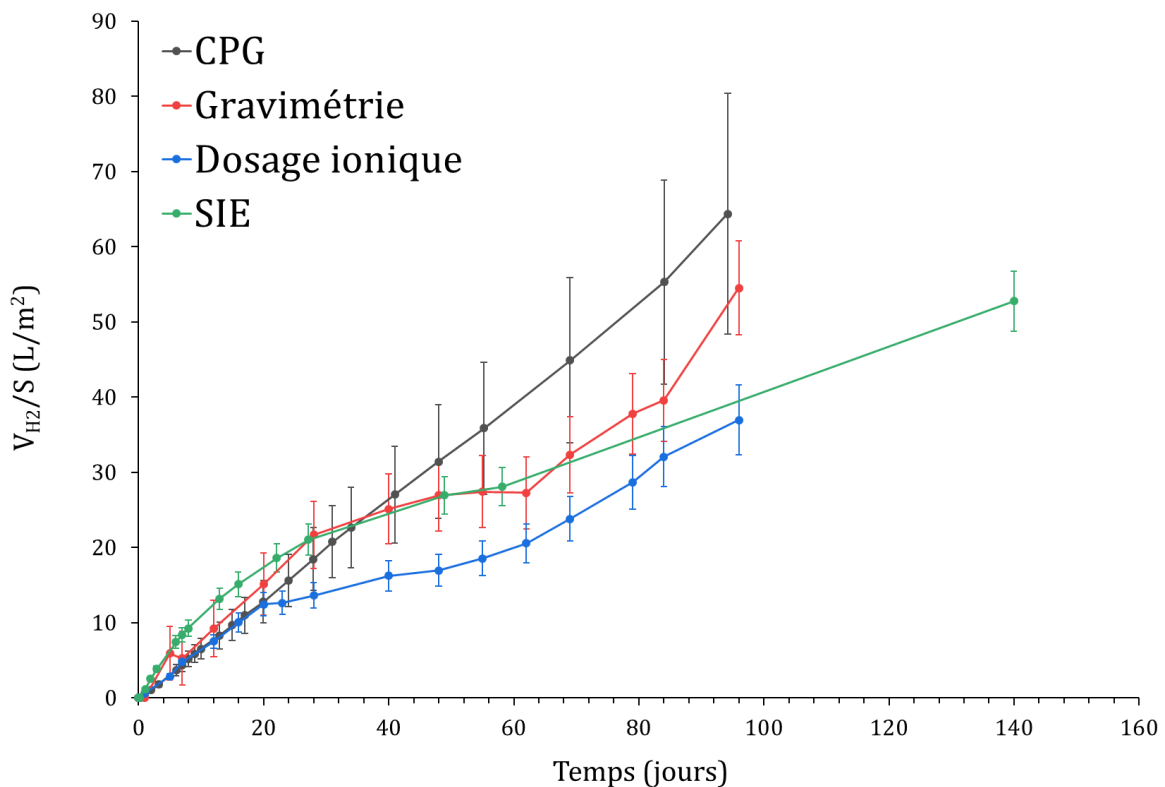


Figure III-18 : comparaison des productions de dihydrogène de corrosion mesurées par les 4 techniques de suivi (Al dans la solution « SIM MKP KPB »).

Le dégagement de dihydrogène équivalent pour les quatre techniques quantitatives de suivi de la corrosion est présenté sur la Figure III–18 ; il est relativement modéré pour toutes les techniques, avec une production d'environ 50 L/m^2 après 100 jours d'immersion. La vitesse de corrosion semble constante tout au long de l'expérimentation, jusqu'à l'arrêt de l'expérience, en particulier pour la mesure CPG. L'allure est différente pour le suivi par SIE, qui indique un dégagement de dihydrogène initial plus important mais ensuite un ralentissement progressif.

L'ensemble des techniques mises en œuvre aboutit à des mesures de la vitesse de corrosion proches quelle que soit l'échéance. De 0 à 28 jours d'immersion, les écarts restent négligeables par rapport aux incertitudes expérimentales et les techniques peuvent être considérées comme équivalentes. A partir de 28 jours, l'analyse de l'aluminium dissous tend à sous-estimer faiblement la production de dihydrogène. La précipitation en faible quantité d'une espèce solide contenant de l'aluminium pourrait expliquer cet écart.

Dans la solution « SIM MKP KPB » représentative de la solution porale de la pâte de ciment phospho-magnésien âgée de 28j, la vitesse de corrosion de l'aluminium semble constante et le dégagement de dihydrogène est modéré, autour de 50 L/m^2 après 100 jours d'immersion. Le relativement bon accord entre les techniques de mesure de la vitesse de corrosion indique que la corrosion est exclusivement aqueuse, produisant du dihydrogène, entraînant une perte de masse et la dissolution de l'aluminium métal, avec pas ou peu de précipitation d'Al sous forme solide.

3.3 Aluminium en solution « SIM éq K-str+B » à l'équilibre avec la K-struvite

La solution « SIM éq K-str+B » est calculée à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite ; elle contient en outre de l'acide borique utilisé pour retarder la prise du ciment. Son pH est de 7,9, et se situe dans le domaine de passivation de l'aluminium.

Placé dans cette solution, l'aluminium métal ne provoque aucun phénomène observable : ni dégagement de gaz, ni modification importante de la surface polie de l'échantillon après 96 jours d'immersion (Figure III–12 c). La surface semble toujours lisse, même si elle s'est opacifiée et légèrement blanchie, et des irisations sont visibles à la lumière.

Aucune variation de pH n'est observée dans la solution au cours du temps. La concentration élémentaire en aluminium croît légèrement de $0,3 \text{ mmol/L}$ à 0 j à $0,5 \text{ mmol/L}$ à 12 j ; après un plateau jusqu'à 23 j, elle décroît progressivement pour se stabiliser à $0,4 \text{ mmol/L}$. Ces concentrations restent très faibles quelle que soit l'échéance. Le suivi gravimétrique montre que la masse de l'échantillon métallique (initialement de 781 mg) varie très peu : la masse de l'échantillon augmente légèrement, de l'ordre de 3 mg à 1 j, puis un peu moins ensuite. Cette prise de masse peut être liée aux deux phénomènes déjà avancés dans le § 3.2.

Les spectres d'impédance expérimentaux et modélisés sont présentés sur la Figure III–19. L'impédance est environ 10 fois plus élevée que dans la solution « SIM MKP KPB ». Lorsque le temps d'immersion augmente, la forme en demi-cercle de l'impédance sur le diagramme de Nyquist tend vers une droite verticale, indiquant que la corrosion est faible. Il est également observé qu'entre 0 j et 2 j, l'impédance diminue et la corrosion pourrait s'accélérer, avant de ralentir ensuite.

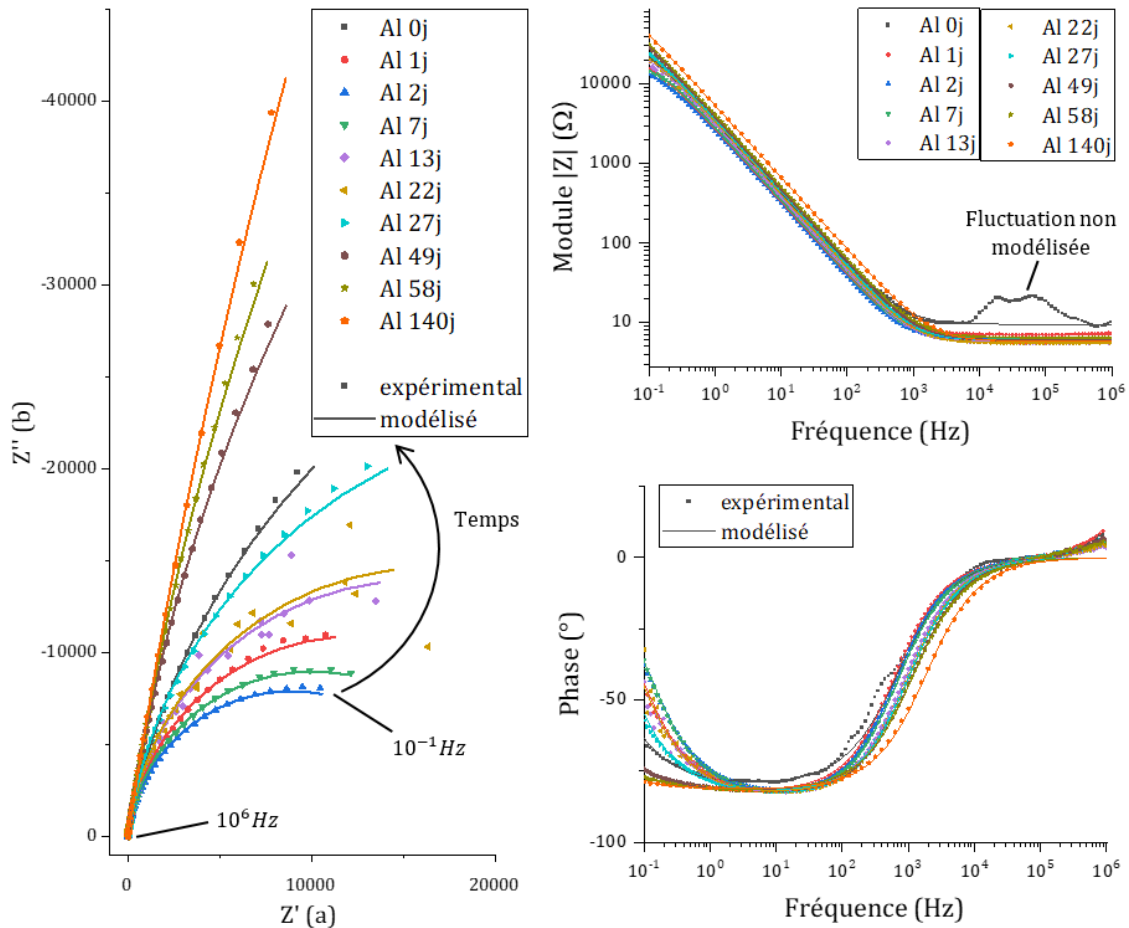


Figure III-19 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (Al dans la solution « SIM éq K-str+B »).

Les paramètres de modélisation sont donnés en Annexe 5 (Tableau A5.3). La modélisation des spectres est de bonne qualité. Le spectre expérimental à 0 j présente des fluctuations à haute fréquence ($10^4 - 10^5$ Hz) qui ne sont pas modélisées. L'erreur expérimentale sur la valeur de R_f est de l'ordre de 5 à 10% selon l'échéance ; plus la corrosion est faible, plus l'incertitude sur R_f est élevée. La résistance de l'électrolyte R_e est plutôt stable autour de 6Ω .

Le dégagement de dihydrogène équivalent pour les quatre techniques quantitatives de suivi de la corrosion est présenté sur la Figure III-20. Les évolutions sont très différentes selon les techniques analytiques. La gravimétrie s'avère trop imprécise, les évolutions de masse étant de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale (≈ 1 mg).

La CPG et la SIE permettent d'observer un comportement similaire de l'échantillon : d'abord une corrosion très lente mais à vitesse constante jusqu'à 40 jours environ jusqu'à l'atteinte d'un plateau avec arrêt du dégagement de H_2 . Cette évolution est caractéristique d'un phénomène de passivation, avec une couche solide qui protège de plus en plus la surface métallique de la corrosion. De plus, ces observations sont cohérentes avec les variations de concentrations de l'aluminium en solution. Celle-ci se stabilise entre 12 et 23 jours avant de diminuer, ce qui pourrait résulter de la précipitation de l'oxyde passivant la surface.

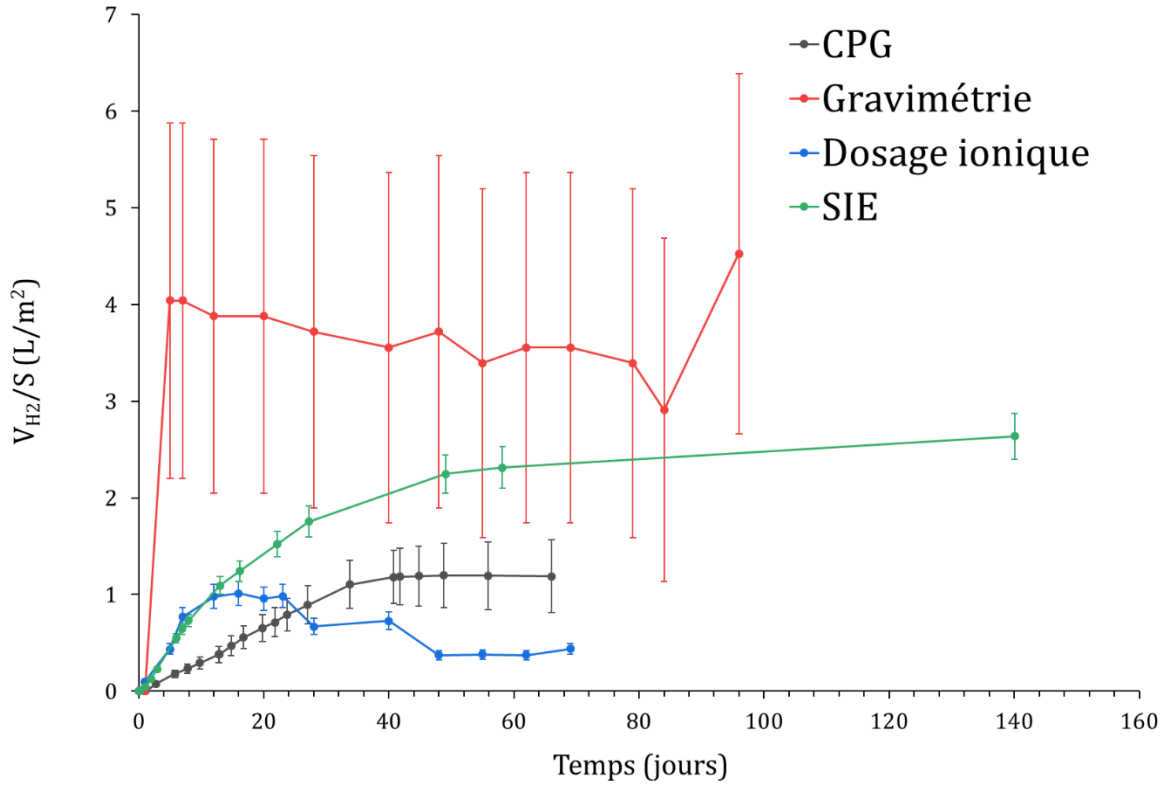


Figure III-20 : comparaison des productions de dihydrogène de corrosion mesurées par les 4 techniques de suivi (Al dans la solution « SIM éq K-str+B »).

L'allure des courbes de dégagement cumulé de H_2 est cependant différente entre la CPG et la SIE : pour la première technique, la vitesse de corrosion est constante et devient nulle de manière abrupte lors de l'atteinte du plateau, alors que pour la deuxième technique la vitesse de corrosion diminue de manière progressive, ce qui est plus cohérent avec un phénomène de passivation. De plus, il existe un écart important entre les dégagements de H_2 issus des mesures de CPG et de SIE. Cette dernière technique aboutit à des valeurs deux fois plus élevées au plateau (à 56 j par exemple : $2,3 L/m^2$, contre $1,2 L/m^2$ pour les mesures CPG). Plusieurs hypothèses peuvent être considérées.

- i) Une fraction du H_2 produit par la corrosion reste dissoute en solution et n'est pas analysée par CPG. Cependant, comme montré au Chapitre I 5.1, cette fraction de H_2 dissoute en solution représente au plus 0,2% du H_2 présent dans le ciel du réacteur, ce qui reste bien inférieur à l'écart observé entre les deux techniques. Cette première hypothèse ne peut à elle seule expliquer les résultats obtenus.
- ii) La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode de mesure ponctuelle. Le courant de corrosion I_{corr} est mesuré à des temps donnés, puis intégré pour calculer le volume cumulé de H_2 équivalent. Du fait de la nature convexe de la courbe du courant de corrosion en fonction du temps, la méthode des trapèzes utilisée pour intégrer la courbe aboutit à une valeur de l'intégrale "par excès", c'est-à-dire une surestimation de la valeur de l'intégrale. En conséquence, la valeur de dégagement de H_2 calculée par SIE est surestimée, tandis que la CPG permet de mesurer directement le dégagement de H_2 .

Il est impossible d'évaluer la surestimation du dégagement de H_2 calculé par SIE du fait de l'intégration du courant. Aussi, il n'est pas certain que cet écart dû au calcul permette d'expliquer les valeurs deux

fois plus élevées obtenues en SIE par rapport à la CPG. Une autre explication possible pourrait être liée au processus de corrosion.

iii) Le calcul de $V_{H_2/S}$ à partir du courant de corrosion I_{corr} fait l'hypothèse que les seules réactions rédox dans le système sont l'oxydation de l'aluminium et la réduction de l'eau, avec production de dihydrogène. D'autres voies d'oxydation sont possibles sans production de dihydrogène, par exemple avec l'oxygène dissous en solution. En effet, dans le cas où O_2 est réduit lors de la réaction rédox à la place de H_2O , cette réaction de corrosion impacte le courant de corrosion mesuré par SIE, mais ne produit pas de dihydrogène. Elle ne peut donc être prise en compte dans les mesures par CPG.

De manière similaire au calcul présenté Chapitre I 5.1, la loi de Henry permet d'estimer la quantité d'oxygène en solution. Un volume de 100 mL de solution de corrosion ($V_{sol} = 100 \text{ mL}$) est considéré en contact avec l'air ambiant avant l'expérience ($T = 25^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; $\%_{mol}O_2 = 21\%$). La loi de Henry (constante de Henry $k_H^{p_x} = 42\,000 \text{ atm}$ [98]) permet de calculer la quantité molaire de O_2 dissoute en solution, $n_{O_2} = 2,8 * 10^{-5} \text{ mol}$. Le système est ensuite considéré comme étanche dans une atmosphère d'azote. En supposant que tout le dioxygène dissous est réduit en corrodant l'aluminium, cela équivaut à un nombre d'électrons échangés $n_e = 4 * n_{O_2} = 1,1 * 10^{-4} \text{ mol}$. Ces électrons génèrent un courant mesuré par SIE mais non mesuré par la CPG, puisqu'aucun gaz n'est produit. Il est possible de calculer ce que cela représente en équivalent de volume de H_2 : $n_{H_2} = 1/2 * n_e$, ce qui donne $V_{H_2/S} = 4,5 \text{ L/m}^2$ pour l'expérience de SIE de la Figure III-20.

Ce calcul signifie que si tout l'oxygène dissous initialement dans la solution corrode l'aluminium, cela représente en dégagement de dihydrogène équivalent $4,5 \text{ L/m}^2$ qui sont mesurés par la SIE (échange électronique mesuré par I_{corr}) mais non mesuré par la CPG (pas de production de H_2). Les ordres de grandeurs étant cohérents, il est donc possible que la réduction d'une partie du dioxygène dissous à la place de l'eau soit à l'origine de l'écart SIE-CPG observé.

Cet écart SIE-CPG lié à une corrosion par O_2 dissous serait observé uniquement dans la solution la moins corrosive ; en effet, dans les solutions précédemment présentées (« SIM Portland » et « SIM MKP KPB »), l'ordre de grandeur de cet écart ($4,5 \text{ L/m}^2$) est non significatif par rapport aux erreurs expérimentales, plus importantes.

La corrosion de l'aluminium dans la solution « SIM éq K-str+B » dont la composition est à l'équilibre avec la K-struvite est très lente, puis s'arrête du fait d'un phénomène de passivation. La surface de l'échantillon, peu modifiée et irisée, semble indiquer la formation d'une couche de produit de passivation qui protège complètement le métal de la corrosion au bout d'environ 40 jours. Cela est confirmé par la stagnation puis décroissance de la concentration d'aluminium en solution, cohérente avec la précipitation d'un oxyde ou phosphate d'aluminium sur la surface. La mesure de la vitesse de corrosion par dosage ionique est alors inadaptée. La gravimétrie est une technique trop imprécise dans ce cas, les variations de masse étant très faibles.

Enfin, les mesures par CPG et SIE indiquent toutes les deux une corrosion très lente, puis un arrêt de la corrosion. Cependant, le dégagement de dihydrogène équivalent mesuré au plateau de passivation est deux fois plus important pour la SIE que pour la CPG. L'écart entre ces deux techniques pourrait résulter de plusieurs facteurs : (i) la présence d'une faible fraction d' H_2 dissoute en solution et non comptabilisée par les mesures de CPG, (ii) une surestimation de la valeur obtenue par SIE du fait de la méthode d'intégration du courant de corrosion, et (iii) l'oxydation d'une fraction de l'aluminium par l'oxygène dissous, qui ne produit pas de dihydrogène mais affecte le courant de corrosion. Concernant ce dernier point, un calcul d'ordre de grandeur confirme qu'il pourrait être susceptible d'expliquer l'écart observé.

3.4 Bilan

L'aluminium présente un comportement très différent dans les trois solutions porales étudiées : corrosion active dans la solution « SIM Portland » et corrosion passive dans les solutions « SIM MKP KPB » et « SIM éq K-str+B », avec cependant une passivation beaucoup plus efficace dans le dernier cas (Tableau III-12). Parmi les quatre techniques de mesure de la corrosion étudiées, la CPG et la SIE sont utilisables dans l'ensemble des solutions considérées, avec des vitesses de corrosion variant dans un grand domaine. Ces techniques seront utilisées pour la suite des études. Le dosage des espèces dissoutes en solution et la gravimétrie peuvent être entachées de biais importants pour déterminer la vitesse de corrosion, mais elles apportent des informations sur les processus à l'œuvre.

Tableau III-12 : récapitulatif de la corrosion de l'aluminium dans les trois solutions porales étudiées, et adéquation des différentes techniques de mesure de la corrosion.

Solution porale synthétique \ Technique d'analyse	$V_{H_2/S}$ (L/m ²) à 30 j	Corrosion	CPG	Gravimétrie	Dosage des espèces dissoutes	SIE
SIM Portland	> 1500	Totale, rapide	Appropriée	Appropriée	Inadaptée	Appropriée
SIM MKP KPB	~ 20	Continue, modérée	Appropriée	Appropriée	Appropriée	Appropriée
SIM éq K-str+B	~ 1,5	Très faible, passivation totale	Appropriée	Inadaptée	Inadaptée	Appropriée

4 Influence de la composition de la solution porale sur la corrosion de l'aluminium

Il a été montré dans la partie précédente que la corrosion de l'aluminium dans les solutions porales synthétiques est fortement réduite lorsque le pH décroît de 13,2 à 8. Cependant, le pH n'est pas le seul facteur affectant la corrosion puisque des résultats très différents ont été obtenus avec les solutions « SIM MKP KPB » et « SIM éq K-str. B » possédant chacune un pH proche de 8. Dans cette partie, l'objectif est donc de préciser l'influence de la composition de solution sur la corrosion de l'aluminium.

4.1 Etude de la corrosion en fonction de la force ionique de la solution

4.1.1 Caractéristiques des solutions étudiées

Les principaux ions présents dans la solution porale du ciment MKP sont le potassium et les phosphates. Dans la solution SIM MKP, leurs concentrations atteignent quelques *mol/L* ; dans la solution SIM équilibre K-struvite, ces concentrations sont dix fois plus faibles. Ces solutions sont de forces ioniques très différentes, la force ionique d'une solution se définissant par l'équation suivante :

$$FI = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (\text{mmol/L}) \quad (\text{Eq. III. 20})$$

avec c_i la concentration molaire de l'ion i , z_i sa charge.

Trois solutions contenant K^+ , PO_4^{3-} et de l'acide borique sont utilisées (Tableau III-13) pour corroder l'aluminium ; leur force ionique, calculée avec le logiciel JChess, sa base thermodynamique complétée avec les espèces aqueuses polyboratées [150] et le modèle B-dot pour les corrections d'activité, est très différente.

Tableau III-13 : force ionique des solutions porales synthétiques de pâtes de ciment MKP. * = ajustement du pH de la solution par ajout de KOH.

Concentration totale (mmol/L)	pH	K^+	PO_4^{3-}	$B(OH)_3$	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	Force ionique FI (mol/L)
SIM MKP KPB	7,7	3760	1980	540	0	0	3,58
SIM intermédiaire	7,8*	1990*	990	540	3	3	1,93
SIM équilibre K-struvite+B	7,5*	480*	184	540	3	3	0,57

4.1.2 Vitesses de corrosion de l'aluminium

La vitesse de corrosion de l'aluminium dans ces solutions est mesurée par CPG et SIE (Figure III-21). Pour la solution « SIM interm », les spectres d'impédance expérimentaux et modélisés sont présentés en Annexe 9 (Figure A9.1) et les paramètres de modélisation sont disponibles en Annexe 5 (Tableau A5.4).

Les deux techniques de mesure de la vitesse de corrosion concordent et montrent des productions de dihydrogène proches pour les solutions « SIM MKP KPB » et « SIM intermédiaire », et significativement réduite pour la solution « SIM éq K-str+B ». Dans cette dernière solution, le dégagement de dihydrogène atteint un plateau à partir de 50 j environ, à $1,2 L/m^2$ selon les analyses par

CPG ou $2,3 \text{ L/m}^2$ selon les mesures par SIE, avec ensuite un arrêt de la production de H_2 . L'échantillon semble complètement protégé par une couche de produit de passivation. Dans les deux premières solutions, la vitesse de corrosion est constante tout au long de l'expérience et le dégagement de H_2 modéré par rapport à la solution Portland.

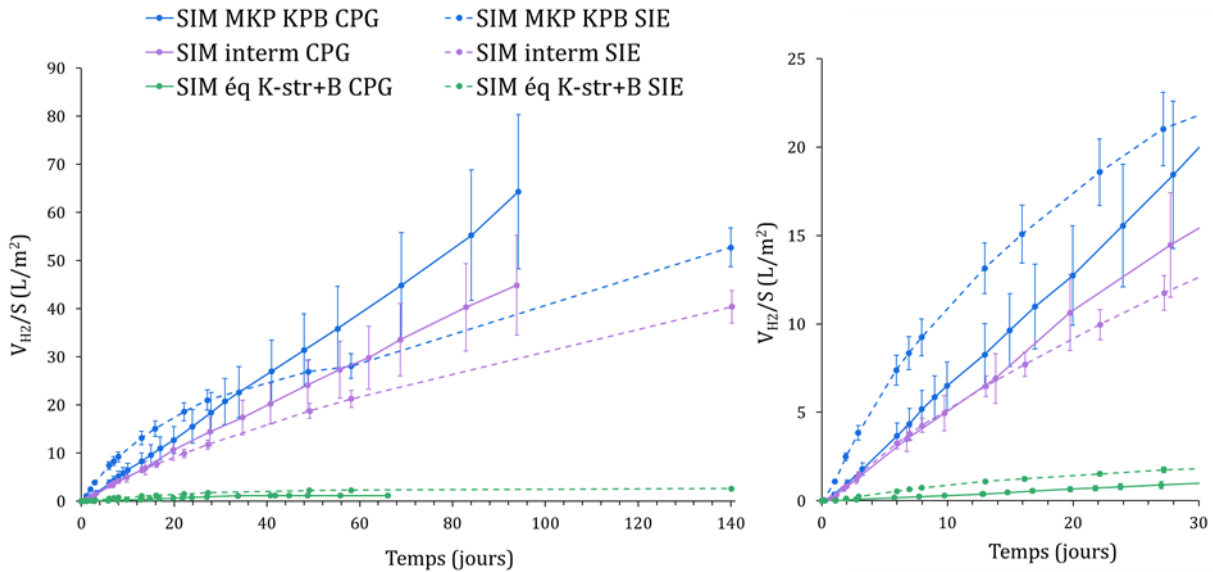


Figure III-21 : comparaison de la production de dihydrogène de corrosion mesurée par CPG et SIE dans trois solutions de force ionique différente (Al dans les solutions « SIM MKP KPB », « interm » et « éq K-str+B »).

Cet effet sur la corrosion/passivation pourrait s'expliquer par la concentration élevée des phosphates en solution, susceptible de stabiliser l'aluminium en solution par la formation du complexe AlHPO_4^+ , ce qui pourrait limiter la formation d'une couche d'oxyde ou de phosphates d'aluminium. Cependant, cela ne va pas dans le sens d'un effet bénéfique de la phosphatation rapportée au § 1.2.2. Pour mieux comprendre l'origine des comportements différents de l'aluminium dans les solutions étudiées, la surface des échantillons corrodés a été caractérisée.

4.1.3 Etude des surfaces des échantillons corrodés

Les échantillons d'aluminium corrodés dans les solutions « SIM MKP KPB » et « SIM éq K-str+B » sont étudiés après 80-95 j d'immersion. Sur la Figure III-22, les surfaces sont observées au microscope optique et au MEB ; les deux échantillons ont des caractéristiques très différentes. L'échantillon d'Al dans la solution « SIM intermédiaire » présente un état de surface comparable à celui corrodé dans la solution « SIM MKP KPB ».

La surface de l'échantillon en contact avec la solution « SIM MKP KPB » est constellée de nombreux trous correspondant à une corrosion par piqûres. L'orientation des piqûres est différente selon les zones de la surface et semble être fonction de l'orientation des grains métalliques. Ces observations indiquent une corrosion significative, mais qui reste cependant très inférieure à celle dans la solution « SIM Portland ». Une lame mince de l'interface métal-solution a également été observée au MET (Figure III-23 et Figure III-24). Il est à noter que le MET est une analyse locale : dans l'échantillon métallique de 4 cm^2 , une lame mince d'épaisseur $\sim 100 \text{ nm}$ et de longueur $\sim 15 \mu\text{m}$ est prélevée dans une zone représentative de la majorité de l'échantillon.

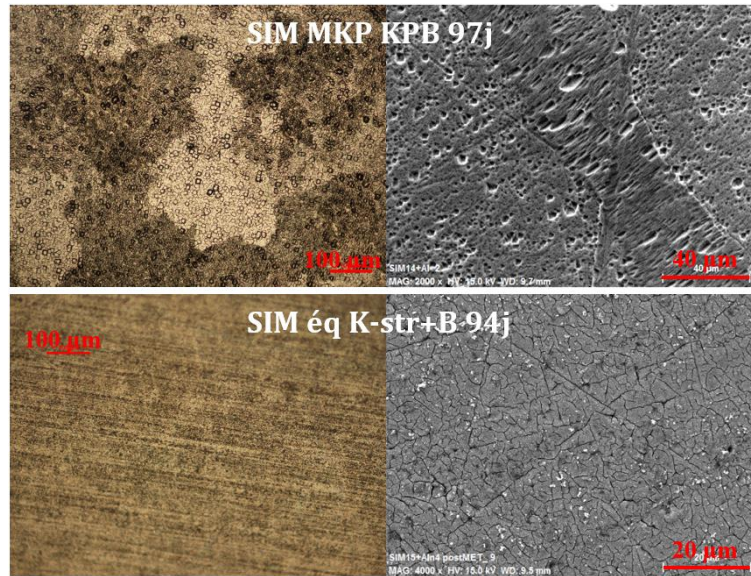


Figure III-22 : surfaces des échantillons d'Al pur corrodés dans les solutions « SIM MKP KPB » (haut) et « SIM éq K-str+B » (bas). Gauche : image au microscope optique – droite : image MEB.

Sur la Figure III-23, représentative de la majorité des observations effectuées sur la lame mince, la présence de zones distinctes sur la surface est observée : des zones composées uniquement d'aluminium (métal) alternent avec des zones composées d'Al et d'oxygène d'après le spectre EDX. Ces zones sont clairement identifiables à la fois sur l'image STEM et sur la cartographie EDX. Deux possibilités se présentent pour la composition de ces zones. D'une part, il peut s'agir de trous, vides, dont l'extrême surface serait composée d'oxyde formé naturellement lors du contact entre l'aluminium et l'air après l'expérience. Cet oxyde serait très fin (épaisseur de 2 à 10 nm, voir § 1.1) ; le surplus d'oxygène visible par EDX serait lié à l'effet 3D de l'analyse, et correspondrait à la couche d'oxyde formée au fond et sur les parois du trou. Cependant, le dépôt de platine réalisé sur la surface de l'échantillon corrodé ne pénètre pas dans ces zones, ce qui semble indiquer qu'il ne s'agit donc pas de trous mais bien de zones remplies d'une espèce solide oxydée à l'interface métal-solution. Le profil en profondeur indique que l'oxyde formé serait composé uniquement d'Al et O ; des pointés EDX donnent un rapport molaire proche de 70% Al - 30% O. Il est à noter que la présence de bore ne peut être exclue. Cet élément, trop léger, ne peut en effet être analysé par EDX. L'épaisseur ne peut pas être déterminée précisément à cause de l'effet 3D : l'interface métal-solution n'est pas plane, ce qui perturbe la mesure sur les 100 nm d'épaisseur de la lame. Cependant, une estimation sur différentes zones mesurées donne une profondeur de l'ordre de 10 à 40 nm.

La Figure III-24 illustre la présence plus sporadique de zones plus continues et profondes d'oxyde en surface de la lame mince. Dans le cas de la Figure III-24, cette zone présente une longueur de 400 nm environ, et une profondeur de 70 à 80 nm. Les analyses de l'oxyde dans cette couche conduisent à une composition de 60 %_{mol} d'O et 40 %_{mol} d'Al, ce qui correspond à la stoechiométrie de l'alumine Al_2O_3 . Le profil de composition en profondeur réalisé indique une faible quantité de phosphore P (2%_{mol}) dans les 10 premiers nanomètres de la couche oxydée.

L'observation au microscope optique de la surface de l'échantillon placé dans la solution « SIM éq K-str+B » (Figure III-22) indique peu d'évolution : aucun phénomène de corrosion par piqûre n'est mis en évidence, et certaines rayures résiduelles de l'étape de polissage avant l'expérience de corrosion sont toujours observées après l'immersion. Au MEB, la surface apparaît cependant complètement craquelée.

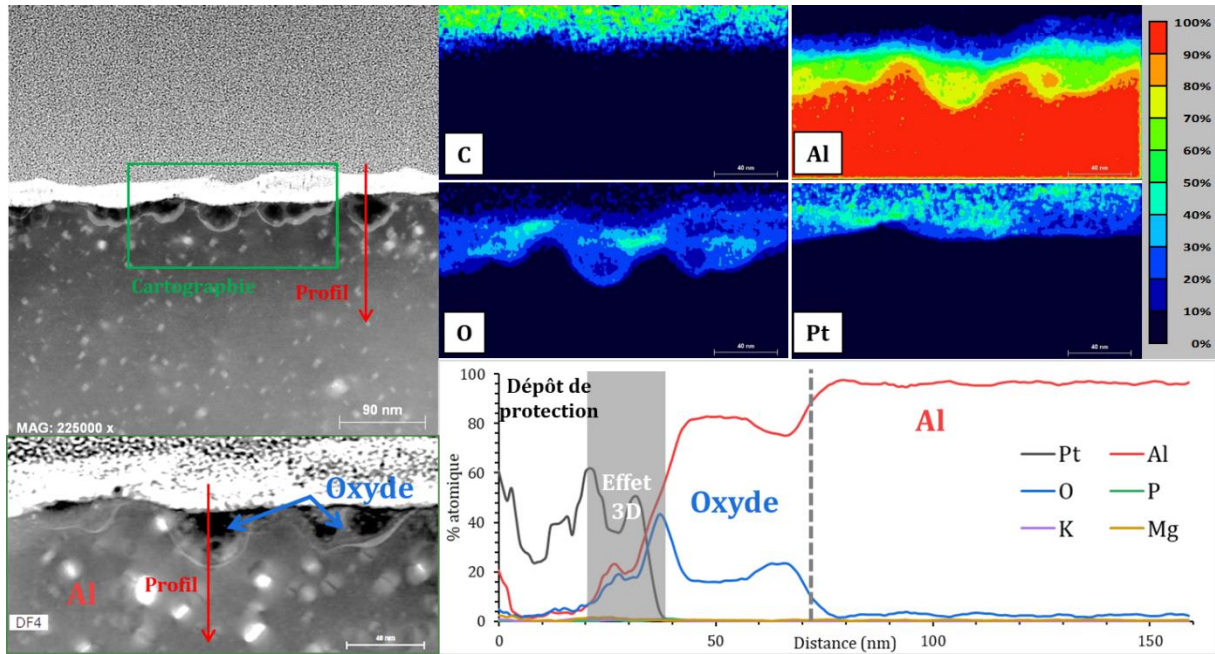


Figure III-23 : observation au MET d'une lame mince d'Al corrodé dans la solution « SIM MKP KPB » (97 j). Gauche : image STEM de l'interface métal-solution – droite haut : cartographie EDX – droite bas : profil EDX en profondeur.

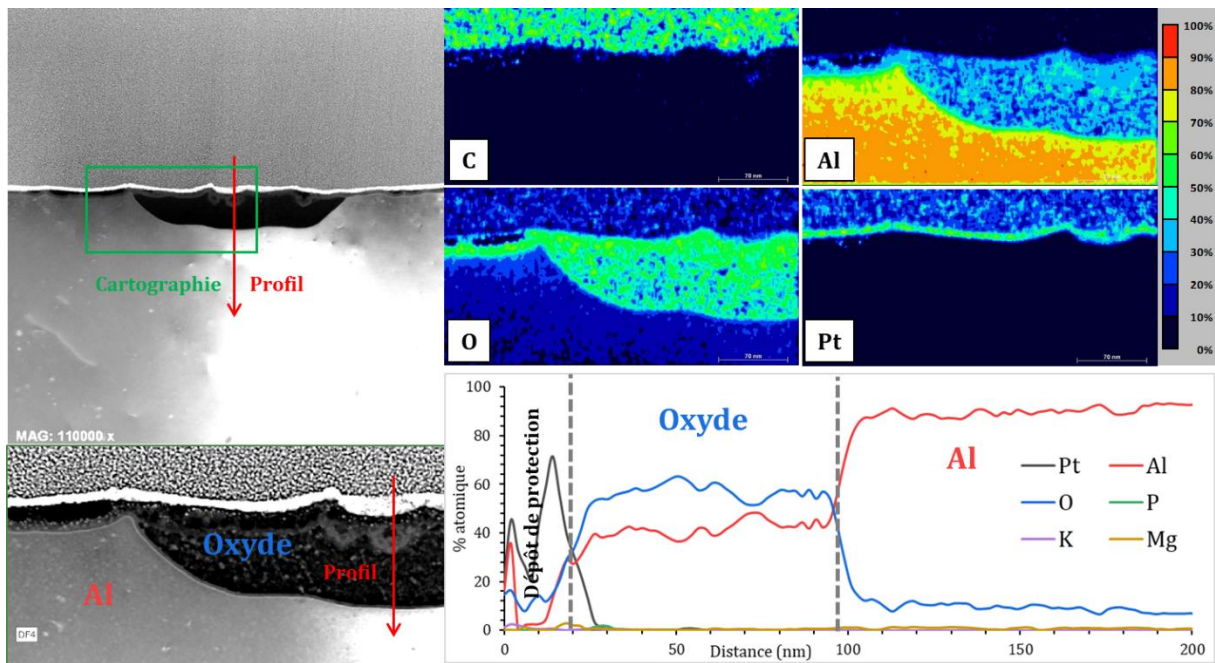


Figure III-24 : observation au MET d'une lame mince d'Al corrodé dans la solution « SIM MKP KPB » (97 j). Gauche : image STEM de l'interface métal-solution – droite haut : cartographie EDX – droite bas : profil EDX en profondeur.

Ce phénomène de craquelures est probablement lié au séchage puis à la mise sous vide de l'échantillon avant son observation au MEB. Il témoigne de la présence d'une couche d'oxyde fine et hydratée qui se craquelle au séchage. Les observations au MET de la lame mince (Figure III-25) mettent en lumière une couche continue d'oxyde sur toute la surface de l'échantillon, d'une profondeur variant de 200 à 500

nm. La composition de l'oxyde est relativement uniforme, avec 60 – 65 %_{mol} d'O, ~ 15 %_{mol} d'Al et 15 – 20 %_{mol} de P, ce qui suggère une phase du type $AlPO_4$. Un enrichissement en K (jusqu'à 10 %_{mol}) est identifié aux deux interfaces, oxyde-solution et oxyde-métal. Le magnésium est présent en très faible quantité (quelques %_{mol} au maximum). A nouveau, la présence de bore ne peut être exclue, cet élément étant trop léger ($Z = 5$) pour être correctement détecté en EDX.

Pour tous les oxydes observés en surface, des clichés de diffraction X ont été réalisés ; ceux-ci indiquent que la structure de ces oxydes est systématiquement amorphe.

L'épaisseur de la couche de phosphate d'Al, environ 350 nm d'une espèce proche de $AlPO_4$, correspond à une épaisseur d'aluminium corrodé d'environ 70 nm ($e_{Al} = e_{AlPO_4} \times V_{m-Al}/V_{m-AlPO_4}$ avec V_m le volume molaire). Le dégagement de H_2 mesuré au plateau en CPG et SIE (environ 1,5 L/m²) correspond à une épaisseur d'aluminium corrodé de 400 nm (voir calcul Tableau III-9). Ces calculs d'ordre de grandeur indiquent donc qu'en majorité de l'aluminium corrodé est dissoute en solution.

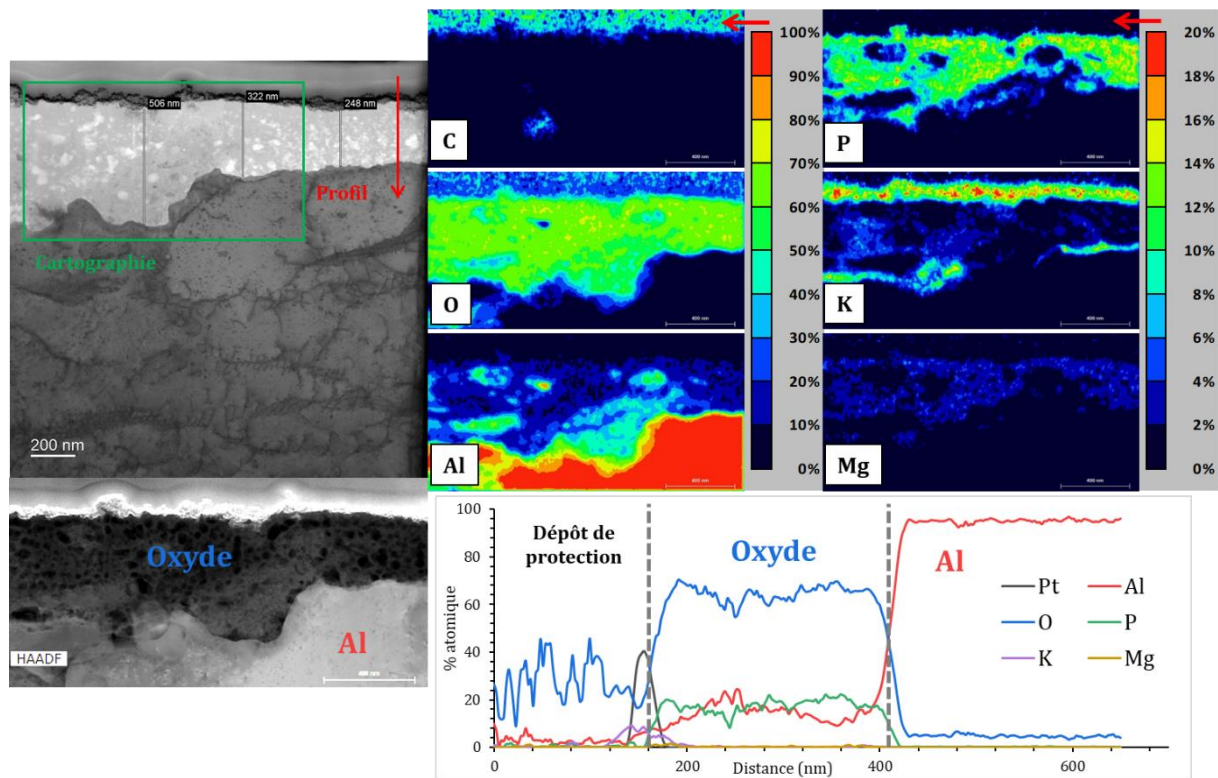


Figure III-25 : observation au MET d'une lame mince d'Al corrodé dans la solution « SIM éq K-str+B » (69 j). Gauche : image STEM de l'interface métal-solution – droite haut : cartographie EDX – droite bas : profil EDX en profondeur.

4.1.4 Bilan et discussion

La corrosion de l'aluminium dans les solutions porales synthétiques de la pâte de ciment MKP à $pH \sim 8$ dépend de leur composition.

La corrosion se produit à une vitesse constante et modérée dans les solutions fortement et modérément concentrées. Des phénomènes de corrosion localisée sont identifiés. Sur la surface corrodée, une espèce solide s'est formée de manière discontinue et sur une faible épaisseur (10 à 80 nm selon les zones). Cet oxyde est similaire en composition à Al_2O_3 .

Dans la solution peu concentrée, la corrosion est très lente puis s'arrête presque totalement. La surface métallique est passivée par une couche d'oxyde protectrice continue, d'une épaisseur de 200 à 500 nm. Le produit de passivation formé est un phosphate d'aluminium de composition proche d' $AlPO_4$.

Les résultats relatifs à la composition de la couche d'oxyde formée en surface de l'aluminium métal dans les solutions « SIM MKP KPB » et « SIM éq K-str+B » sont contre-intuitifs : la précipitation de phosphate d'aluminium est mise en évidence dans la solution la plus diluée en phosphate, tandis que de l'alumine ayant possiblement sorbé des ions phosphate sur son extrême surface est détectée dans la solution la plus concentrée en phosphate.

Du point de vue de la thermodynamique, des simulations ont été réalisées avec le logiciel JChess et la base associée, préalablement complétée avec les espèces boratées et phosphatées d'intérêt pour nos systèmes [75, 150]. L'ajout progressif d'ions aluminium (de 0 à 10 mmol/L) aux 3 solutions « SIM MKP KPB », « SIM intermédiaire » et « SIM éq K-str+B » conduit dans tous les cas à la précipitation de l'aluminium sous la forme de Minyulite, un phosphate d'aluminium et de potassium de stœchiométrie $KAl_2(PO_4)_2OH \cdot 2H_2O$ ($Al/P = 1$), dès le premier pas de calcul (concentration en aluminium de 0.1 mmol/L). Si la précipitation de cette phase est cinétiquement empêchée, les calculs prévoient la précipitation de l'aluminium sous forme de Taranakite de stœchiométrie $K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 18H_2O$ ($Al/P = 0,625$). Si la précipitation de la Taranakite est également empêchée, c'est la Variscite $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ ($Al/P = 1$) qui se forme. Dans tous les cas, les systèmes sont sous-saturés par rapport à la gibbsite, la forme la plus insoluble de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Ces simulations conduisent à des résultats analogues pour les 3 solutions et ne permettent donc pas d'expliquer les écarts observés expérimentalement.

La précipitation d'un phosphate d'aluminium semble empêchée dans les systèmes les plus concentrés : cette phase n'est pas mise en évidence par EDX et la concentration en aluminium croît régulièrement en solution pour atteindre 10 mmol/L en fin d'essai. Une hypothèse pourrait être que les fortes concentrations en phosphates favorisent la formation du complexe $AlHPO_4^+$ en solution, au détriment du précipité. La surface du métal ne serait alors plus protégée par la précipitation du phosphate d'aluminium. Ce travail nécessiterait d'être complété par une étude plus systématique de l'influence de la concentration en phosphates, à pH constant, sur la corrosion de l'aluminium. De plus, l'effet de cette concentration sur le processus de nucléation/croissance des oxydes et phosphates serait à étudier.

4.2 Influence de l'acide borique et des éléments secondaires sur la corrosion de l'aluminium

Au-delà de l'effet des concentrations en phosphate de potassium, certains éléments présents en solution peuvent avoir un effet sur le processus de corrosion. Cette partie s'intéresse plus particulièrement à l'influence de l'acide borique et des espèces mineures telles que le magnésium et les sulfates sur la corrosion.

4.2.1 Cas d'une solution porale concentrée représentative de la pâte de ciment MKP âgée de 28 j

La solution SIM MKP est représentative de la solution porale de la pâte de ciment MKP à 28 jours d'hydratation ; elle contient 7 éléments et est sursaturée, un précipité solide se formant spontanément. La solution SIM MKP KPB contient uniquement les 3 éléments principaux (K, P, B), et la SIM MKP KP ne contient pas d'acide borique. Ces solutions ont des pH similaires compris entre 7,7 et 8,0.

Lors de l'expérience de corrosion de l'aluminium dans la solution SIM MKP, un précipité se forme sur la surface métallique, rendant inadapté le suivi gravimétrique. Par contre, la mesure de corrosion par dosage ionique de l'aluminium donne des valeurs de dégagement de H_2 similaires à la CPG et la SIE, indiquant que la majorité de l'aluminium corrodé est dissous et reste en solution.

Les vitesses de corrosion de l'aluminium dans ces solutions, déduites des mesures par CPG et SIE, sont comparées sur la Figure III-26. Les spectres d'impédance expérimentaux et modélisés sont présentés en Annexe 9 (Figures A9.2 et A9.3) et les paramètres de modélisation sont disponibles en Annexe 5 (Tableaux A5.5 et A5.6).

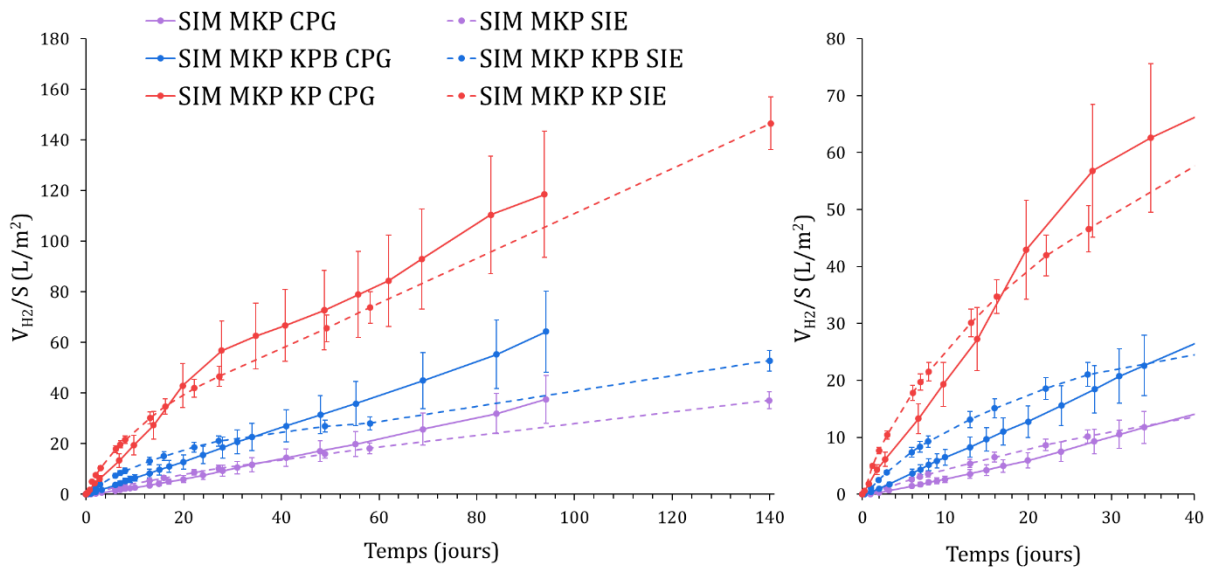


Figure III-26 : Comparaison des productions de dihydrogène de corrosion mesurées par CPG et SIE dans trois solutions de composition chimique différente (Al dans les solutions « SIM MKP », « SIM MKP KPB », et « SIM MKP KP »).

Dans les trois solutions, les productions de dihydrogène mesurées témoignent d'un comportement similaire, avec une vitesse de corrosion continue et un dégagement de H_2 relativement modéré. Le dégagement de H_2 est le plus important pour la solution « SIM MKP KP » contenant uniquement du phosphate de potassium ; il s'infléchit après 20 jours d'immersion, la vitesse de corrosion devenant ensuite plus faible. L'ajout de bore dans la solution de corrosion (« solution SIM MKP KPB ») diminue

le dégagement de dihydrogène par un facteur 2. Cela pourrait indiquer, comme rapporté dans la littérature (voir § 1.2), que des espèces solides telles que des borates d'aluminium plus ou moins hydratés se forment sur la surface métallique. Le bore favoriserait également le caractère amorphe des oxydes et hydroxydes d'Al [165]. Ainsi, l'ajout de l'acide borique dans les solutions porales de ciment MKP fortement concentrées semble améliorer le caractère protecteur de la couche d'oxyde passivante, et pourrait également intervenir dans la composition de l'oxyde.

Enfin, la vitesse de corrosion de l'aluminium dans la solution « SIM MKP » hors équilibre est un peu plus faible que celle dans la solution « SIM MKP KPB ». A 95 j, le dégagement de H_2 mesuré ($38 \pm 9 L/m^2$) est proche de celui obtenu avec la solution « SIM intermédiaire » ($45 \pm 10 L/m^2$). Du fait de la sursaturation de cette solution, la précipitation de phases de phosphates de potassium peut avoir deux effets sur la vitesse de corrosion :

- i) d'une part, les concentrations en solution décroissent, ce qui, d'après le paragraphe précédent, semble favorable pour limiter la corrosion ;
- ii) d'autre part, il est possible que des précipités sans aluminium se forment sur la surface métallique et la protègent de la corrosion en diminuant l'interface Al-solution.

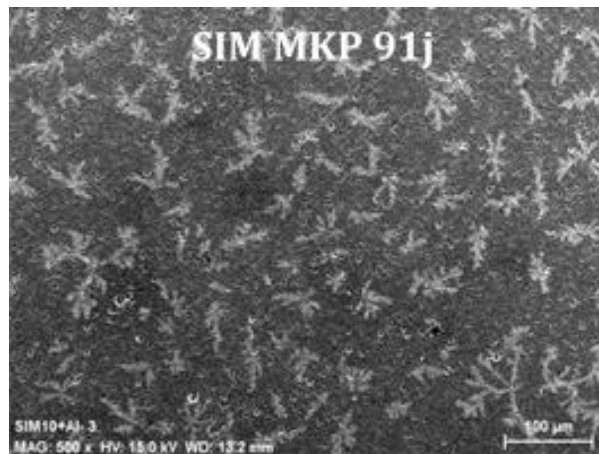


Figure III-27 : surface de l'Al pur corrodé en solution « SIM MKP » (image MEB).

Les observations visuelles et au microscope optique sur les échantillons corrodés indiquent que la surface a la même apparence après corrosion dans les solutions « SIM MKP KPB » et « SIM MKP KP ». Concernant la solution « SIM MKP » (Figure III-27), le phénomène de corrosion localisée reste observé, ainsi que la précipitation d'un solide sous forme de dendrites qui couvre effectivement une fraction de la surface métallique.

La vitesse de corrosion de l'aluminium dans la solution porale synthétique de la pâte de ciment MKP âgée de 28 j est constante et le dégagement de H_2 modéré, quel que soit le degré de simplification de la composition de cette solution. Un phénomène de passivation se produit, mais il ne protège pas complètement la surface métallique.

L'ajout d'acide borique dans la solution, à pH constant, entraîne une diminution par un facteur 2 du dégagement de dihydrogène. Cela indique que le bore pourrait améliorer le caractère protecteur de la couche de passivation, soit en modifiant sa composition, soit en favorisant le caractère amorphe des phases solides formées.

4.2.2 Cas d'une solution à l'équilibre avec la K-struvite

La composition de la solution « SIM éq K-str » est à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite. De l'acide borique y est ajouté pour obtenir la solution « SIM éq K-str+B » ; le pH de ces deux solutions est similaire (7,7 et 7,9).

- Vitesses de corrosion de l'aluminium

La Figure III–28 compare les productions de dihydrogène résultant de la corrosion de l'aluminium dans ces solutions, déduites des mesures par CPG et SIE. Les spectres d'impédance expérimentaux et modélisés pour SIM éq K-struvite sont présentés en Annexe 9 (Figure A9.4) et les paramètres de modélisation sont disponibles en Annexe 5 (Tableau A5.7).

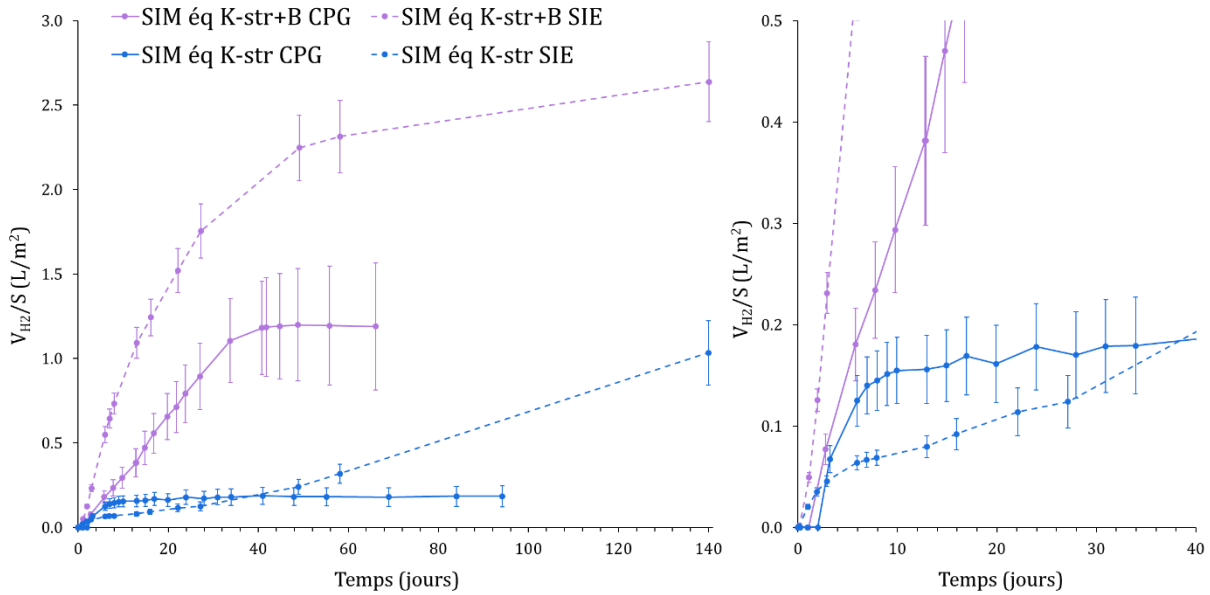


Figure III–28 : Comparaison des productions de dihydrogène de corrosion mesurées par CPG et SIE dans deux solutions de composition chimique différente (Al dans « SIM éq K-str » et « SIM éq K-str+B »).

Le comportement de l'aluminium dans ces deux solutions est similaire, et correspond à une corrosion très faible puis un arrêt de la corrosion du fait d'une passivation presque totale de la surface métallique. L'ajout d'acide borique dans la composition de la solution de corrosion entraîne un retard dans l'arrêt du dégagement de H₂ (qui se produit après 40 j, contre 10 j en l'absence d'acide borique). Le volume de dihydrogène produit est également augmenté d'un facteur 6 (1,2 L/m² contre 0,2 L/m² sans acide borique selon les résultats obtenus par CPG). L'ajout d'acide borique à la solution « SIM éq K-str » s'avère donc néfaste puisqu'il retarde la passivation de l'aluminium. Ce résultat est opposé à celui obtenu dans le paragraphe précédent avec une solution plus concentrée en phosphate de potassium.

A pH 7,9, un calcul de spéciation du bore donne, pour une concentration totale en bore de 540 mmol/L, la répartition suivante : B(OH)₃ 232 mmol/L, B₃O₃(OH)₄⁻ 79 mmol/L, B(OH)₄⁻ 12 mmol/L, B₅O₆(OH)₄⁻ 7 mmol/L, B₄O₅(OH)₄²⁻ 5 mmol/L. La moitié du bore serait donc sous forme d'anions polyborates.

Deux phénomènes antagonistes pourraient intervenir lors de l'ajout de $B(OH)_3$:

- i) les espèces boratées pourraient améliorer le caractère protecteur des produits de passivation formés sur la surface métallique, soit par adsorption, soit par participation du bore à la composition des oxydes formés ; en conséquence, l'ajout de l'acide borique réduirait la vitesse de corrosion et faciliterait la passivation ;
- ii) l'acide borique pourrait également contribuer à augmenter la solubilité de l'aluminium dissous en solution, par formation du complexe $Al(OH)_3OB(OH)_2^-$.

Dans les solutions à l'équilibre faiblement concentrées, le second processus l'emporterait, entraînant un retard dans la passivation de l'échantillon.

- Étude des surfaces des échantillons corrodés

Les échantillons d'aluminium corrodés dans les solutions sont observés au MEB et MET. Pour la solution « SIM éq K-str+B », les observations ont été présentées au § 4.1.3. La Figure III–29, présente un cliché obtenu par MEB de l'échantillon immergé pendant 97 j dans la solution « SIM éq K-str ». La surface est peu modifiée, des rayures provenant des étapes de polissage avant la corrosion sont toujours observées. Il semble y avoir des précipités formés dans ces rayures, qui peuvent favoriser la germination d'espèces solides.

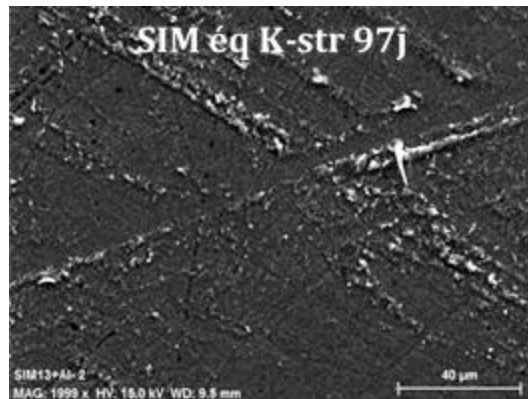


Figure III–29 : surface d'Al pur corrodé en solution « SIM éq K-str » (image MEB).

Sur les observations au MET de la lame mince (Figure III–30), une couche continue d'oxyde est observée sur toute la surface de l'échantillon. L'oxyde formé est amorphe, et l'épaisseur de la couche varie de 50 à 100 nm, avec une composition uniforme : 60 – 65 % $_{mol}$ d'O, 15 – 20 % $_{mol}$ d'Al et 15 – 20 % $_{mol}$ de P. Cela suggère une phase du type $AlPO_4 \cdot xH_2O$. La présence de K (jusqu'à 4 % $_{mol}$) est observée à l'interface oxyde-solution, ainsi que du magnésium en faible quantité dans la couche d'oxyde (quelques % $_{mol}$).

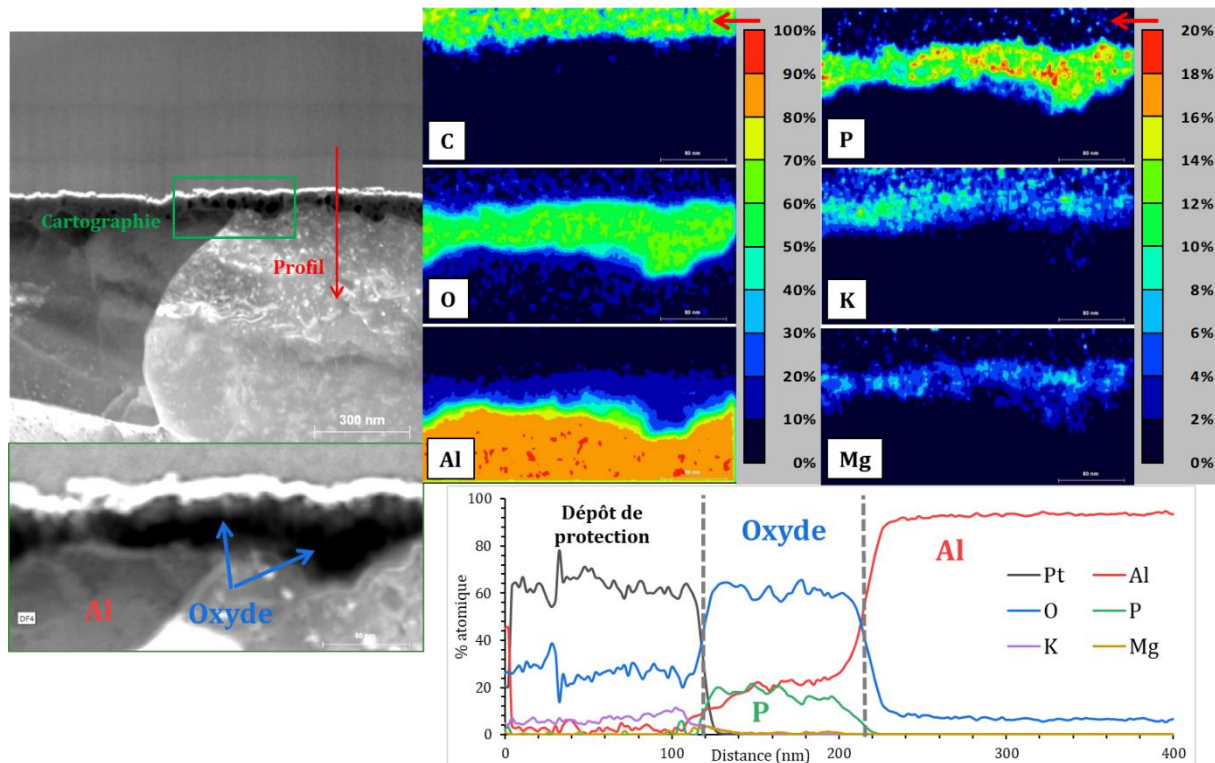


Figure III-30 : observation au MET d'une lame mince d'Al corrodé dans la solution « SIM éq K-str » (69 j). Gauche : image STEM de l'interface métal-solution – droite haut : cartographie EDX – droite bas : profil EDX en profondeur.

Dans les solutions porales en équilibre thermodynamique avec la K-struvite, faiblement concentrées, l'aluminium est très faiblement corrodé initialement. Puis la corrosion est très ralentie, voire totalement arrêtée. La surface métallique est passivée par une couche d'oxyde protectrice, de composition proche d' $AlPO_4 \cdot xH_2O$.

L'ajout d'acide borique dans la solution entraîne un retard dans la passivation totale de la surface métallique, avec un dégagement de dihydrogène 6 fois plus élevé au palier de passivation. Cela est cohérent avec l'épaisseur de la couche oxydée, qui est plus épaisse en présence d'acide borique (200 à 500 nm) qu'en son absence (50 à 100 nm). L'influence de l'acide borique sur la corrosion de l'aluminium dépend de la concentration en phosphate de potassium : l'effet bénéfique de l'ajout d'acide borique précédemment mis en évidence à forte concentration en phosphate de potassium n'est plus observé dans les solutions de phosphate de potassium plus diluées. Avec ces solutions diluées, le rapport molaire Al/P dans la couche d'oxyde se formant à l'interface métal / solution reste proche de 1 quelle que soit la concentration initiale de l'acide borique.

4.3 Etude par XPS des oxydes formés lors de la passivation

Le Tableau III-14 récapitule les caractéristiques des oxydes formés sur les différents échantillons étudiés par MET. Des analyses XPS sont réalisées sur les échantillons comportant des couches continues. Des spectres sont acquis en surface afin de tenter d'identifier ces oxydes, puis des profils élémentaires sont réalisés dans la profondeur de l'échantillon.

Tableau III-14 : récapitulatif des caractéristiques de la couche d'oxyde formée lors de la corrosion d'Al dans trois solutions étudiées.

Solution de corrosion	Vitesse de corrosion	Surface corrodée	Couche de passivation (MET)		
			Propriétés	Epaisseur (nm)	Composition molaire (EDX)
SIM MKP KPB 97 j	Faible, continue	Piqûres de corrosion	Discontinue	10-40 & 70-80	Al _{40%} O _{60%}
SIM équilibre K-struvite+B 69 j	Très faible puis arrêt	Peu d'évolution	Continue	200-500	Al _{15%} P _{20%} O _{65%}
SIM équilibre K-struvite 69 j	Très faible puis arrêt	Peu d'évolution	Continue	50-100	Al _{20%} P _{20%} O _{60%}

4.3.1 Spectres de références d'oxydes d'intérêt

Six références, correspondant à des solides susceptibles de se former dans les systèmes étudiés, sont sélectionnées :

- l'oxyde et l'hydroxyde d'aluminium : Al_2O_3 et $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$,
- les phosphates d'aluminium $AlPO_4$ et $Al(H_2PO_4)_3$,
- le réactif KH_2PO_4 et la K-struvite $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$.

Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau III-15. La K-struvite est synthétisée au laboratoire. Le diffractogramme du solide obtenu indique qu'il est composé en majorité de K-struvite, avec la présence secondaire de newberyite $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.

Tableau III-15 : caractéristiques des références d'oxydes pour l'étude XPS.

Référence	Al_2O_3	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	$AlPO_4$	$Al(H_2PO_4)_3$	KH_2PO_4	$MgKPO_4 \cdot 6H_2O$
Fournisseur	Merck	Merck	Alfa Aesar	Sigma Aldrich	Merck	Synthèse au laboratoire
Pureté	99,9%	99,9%	97%	≥ 95%	99,5%	Présence de newberyite

Deux spectres XPS sont acquis sur chaque poudre ; ces spectres sont présentés en Annexe 10 (Figure A10.1). La composition élémentaire de ces références est conforme à leur composition théorique. La position des pics d'énergie de liaison est établie en fonction de la forme chimique de chaque élément (Tableau III-16).

Les formes chimiques peuvent être ainsi distinguées :

- pour l'aluminium, l'énergie de liaison permet de distinguer les oxydes/hydroxydes des phosphates ($\Delta E_L \sim 1 \text{ eV}$) ;
- pour le phosphate, il y a une différence significative entre les énergies de liaison des phosphates d'aluminium et celles des phosphates de potassium ($\Delta E_L \sim 1 \text{ eV}$) ;
- concernant l'énergie de liaison du potassium, il n'y a pas de différence pour les deux espèces en contenant.

Tableau III-16 : positions des pics caractéristiques des éléments pour les poudres de référence en analyse XPS (en eV, moyenne sur 2 mesures, écart-type ± 0.1 eV).

Référence	Al (eV)	P (eV)	K (eV)	Mg (eV)
Al_2O_3	74,4			
$Al(OH_3) \cdot xH_2O$	74,3			
$AlPO_4$	75,6	135,0		
$Al(H_2PO_4)_3$	75,3	134,8		
KH_2PO_4		133,8	292,8	
$MgKPO_4 \cdot 6H_2O$		133,4	292,8	50,3

4.3.2 Spectres de surface des échantillons corrodés

Des spectres haute résolution sont acquis sur la surface de l'aluminium corrodé dans différentes solutions et à des temps d'immersion différents (Annexe 10 Figure A10.2). La composition de l'oxyde de surface est établie, et les énergies de liaison des différents éléments est mesurée (Tableau III-17). La composition en pourcentage atomique est calculée en considérant 5 éléments (O, Al, P, K, Mg) ; toutes les surfaces comportent également une pollution au carbone. Des traces de différents éléments (Si, N, Ca, F) sont également relevées dans une proportion inférieure à 0,5%_{at}. La quantification du bore B n'est pas possible du fait du recouvrement entre le pic 1s du bore B par le pic 2s du phosphore P [175].

Tableau III-17 : composition élémentaire des couches d'oxydes de différents échantillons passivés en solution porale de pâte de ciment MKP, et énergies de liaison mesurées en XPS.

Solution de corrosion	Temps d'immersion	O	Al	P	K	Mg
SIM éq K-str+B	5 j	58,7%	36,4% 74,9 eV	3,4% 134,5 eV	0,7% 293,5 eV	0,8% 51,1 eV
SIM éq K-str+B	11 j	64,9%	10,0% 75,2 eV	15,0% 134,2 eV	8,5% 293,4 eV	1,6% 50,8 eV
SIM éq K-str+B	30 j	65,0%	9,8% 75,3 eV	15,7% 134,3 eV	8,1% 293,3 eV	1,4% 50,8 eV
SIM éq K-str+B	96 j	63,8%	9,3% 74,9 eV	14,5% 134,0 eV	10,9% 293,2 eV	1,5% 50,6 eV
SIM éq K-str	80 j	66,6%	9,8% 75,3 eV	15,5% 134,0 eV	5,7% 293,4 eV	2,5% 50,6 eV

Quatre échantillons d'aluminium immergés dans la solution « SIM équilibre K-struvite+B » pendant différentes durées sont analysés. L'échantillon immergé seulement 5 jours a une couche de surface comportant 36% d'aluminium, dont une partie est sous forme métallique d'après l'énergie de liaison (72 eV) : cela signifie que la couche de produit de passivation est discontinue ou d'une épaisseur inférieure à l'épaisseur analysée (de 3 à 10 nm). Elle est principalement composée d'Al et d'oxygène, la quantité de phosphore étant faible (3,4%). Lorsque la durée d'immersion augmente à 11 jours, l'aluminium sous forme métal n'est plus détecté dans le spectre, indiquant que la couche de passivation est d'une épaisseur supérieure à la profondeur d'analyse, et continue sur l'aire sondée. L'oxyde de surface contient plus de phosphore (15,0%) que d'aluminium (10,0%), et une quantité importante de potassium (8,5%), ce qui confirme que le rôle important de ces deux espèces présentes dans la solution. Les rapports atomiques K – Al – P – O sont de 1 : 1,2 : 1,8 : 7,6. Enfin, les couches présentes à la surface d'échantillons immergés 30 et 96 jours sont très similaires en composition, la quantité de potassium croissant

légèrement. L'énergie de liaison de l'aluminium pour ces quatre échantillons (74,9 – 75,3 eV), comparée aux valeurs de référence établies précédemment, semble indiquer la présence de phosphate d'aluminium plutôt qu'un oxyde ou hydroxyde. Pour le phosphore, l'énergie de liaison se situe entre celles des phosphates de potassium et d'aluminium.

Ces informations sur la composition et la forme chimique du produit de passivation formé en surface suggèrent la formation de la phase $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Celle-ci a été identifiée par Dick *et al* [176] lors de la dégradation de la kaolinite dans des solutions de phosphate de potassium, mais dans des conditions de pH (milieu acide) différentes de celles de notre étude. La phase $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ semble métastable, évoluant vers la Taranakite $K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 18H_2O$ à pH 4, et vers la Minyulite $KAl_2(PO_4)_2OH \cdot 2H_2O$ à pH 5,5. Un diffractogramme a été établi pour la phase $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Cependant, il ne peut être utilisé pour identifier le produit de passivation de l'aluminium formé dans notre étude, qui possède un caractère amorphe. La synthèse de la phase $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, l'étude de sa stabilité en milieu faiblement basique et l'acquisition d'un spectre XPS de référence seraient nécessaires pour confirmer ou infirmer la formation de cette phase lors de la corrosion de l'aluminium dans les solutions de phosphate de potassium étudiées.

L'échantillon corrodé dans la « solution SIM éq K-struvite » contient moins de potassium, avec des rapports K – Al – P – O de 1 : 1,8 : 2,7 : 11,8. Les énergies de liaison sont similaires à celles mesurées dans la solution « SIM équilibre K-struvite+B », indiquant la présence de phosphates d'aluminium et potassium. Il pourrait s'agir de Taranakite, minéral de formule $K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 18H_2O$, puisque ses rapports K – Al – P – O (1 : 1,7 : 2,7 : 10,7) sont très proches. Cette phase a été observée lors de la dégradation d'argiles dans des solutions de phosphate de potassium [176, 177] et peut être synthétisée par réaction entre $AlCl_3$, H_3PO_4 et KOH . Dans les calculs thermodynamiques présentés en § 4.1, c'est aussi la seconde phase la plus stable, après la Minyulite (K – Al – P – O = 1 : 2 : 2 : 9).

4.3.3 Profils de composition dans la profondeur et épaisseur des couches

Les profils de composition dans la profondeur de la couche formée à la surface de ces échantillons sont présentés en Figure III–31. Lorsque la profondeur augmente, la proportion d'Al croît progressivement, de 10-15% à la surface jusqu'à un palier correspondant au métal (90-95%). Inversement, les proportions d'O, P, K et Mg sont maximales près de la surface et décroissent au fur et à mesure que la couche de produit de corrosion est traversée.

La quantité de magnésium présente dans la couche présente un pic autour de 100 nm de profondeur pour l'échantillon « SIM éq K-str » à 80 j, tandis que pour les échantillons corrodés dans la solution « SIM éq K-str+B », la quantité de Mg est également non négligeable. Cela pourrait indiquer la précipitation localisée de K-struvite dans la couche de passivation.

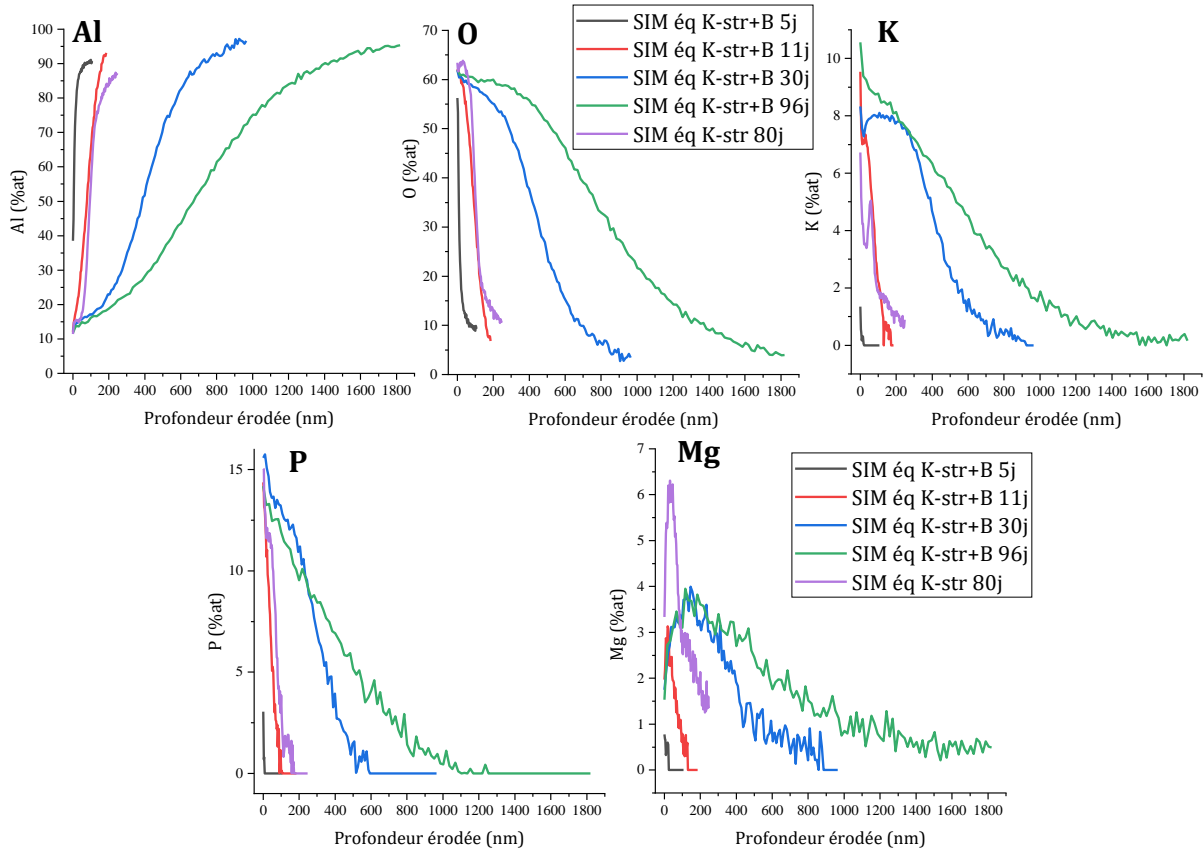


Figure III-31 : profils de composition établis par XPS dans la profondeur d'échantillons d'aluminium corrodés dans différentes solutions de phosphate de potassium.

Les pourcentages d'oxygène et aluminium varient de manière régulière, sans paliers. Cela indique que l'épaisseur de la couche de passivation n'est pas constante sur la zone analysée. Une épaisseur moyenne est mesurée (Tableau III-18), définie comme correspondant à une division par 2 de la teneur en oxygène par rapport au cœur de la couche. Il est nécessaire de rappeler que la vitesse d'abrasion est extrapolée à celle de SiO_2 , ce qui constitue une forte approximation. Pour les échantillons immergés dans la solution « SIM éq K-str+B », l'épaisseur de la couche croît avec le temps d'immersion. Elle n'est que de 10 nm après 5 jours, et atteint 845 nm après 96 j. La couche de phosphate est plus fine dans le cas de la solution « SIM éq K-str », puisqu'elle mesure 110 nm à 80 j. Ces observations sont cohérentes avec les mesures des vitesses de corrosion : le volume de dihydrogène produit à l'atteinte du plateau de passivation est 6 fois plus élevé en présence de bore qu'en son absence, et la couche de produit de passivation est également 8 fois plus épaisse.

Tableau III-18 : épaisseur des couches d'oxydes de différents échantillons passivés en solution porale de pâte de ciment MKP mesurées en XPS.

Solution de corrosion	SIM éq K-str+B 5j	SIM éq K-str+B 11j	SIM éq K-str+B 30j	SIM éq K-str+B 96j	SIM éq K-str 80j
Epaisseur	10 nm	100 nm	455 nm	845 nm	110 nm

Enfin, les mesures XPS sont également en cohérence avec les analyses MET, même si chaque technique a ses caractéristiques et approximations propres (en particulier, le caractère local de l'analyse MET et l'approximation forte sur l'épaisseur en XPS).

Les produits de passivation formés dans les solutions à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite ont été étudiés par XPS. Les spectres de surface haute résolution permettent d'acquérir des informations sur la nature des phases. D'après l'énergie de liaison de l'aluminium, dans les deux solutions étudiées, le produit de passivation est un phosphate d'aluminium plutôt qu'un oxyde ou hydroxyde. Dans la solution avec acide borique, le phosphate d'aluminium a pour coefficients stœchiométriques K – Al – P – O 1 : 1,2 : 1,8 : 7,6. Il pourrait s'agir de la phase $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ qui a déjà été observée dans le cas de la dégradation de kaolinite dans des solutions phosphatées acides. En l'absence d'acide borique, la stœchiométrie du précipité de surface est modifiée, avec des coefficients de 1 : 1,8 : 2,7 : 11,8 en K – Al – P – O. Elle se rapproche de celle de la Taranakite, minéral de formule $K_3Al_5(PO_4)_2(HPO_4)_6 \cdot 18H_2O$ (rapports K – Al – P – O 1 : 1,7 : 2,7 : 10,7) également observé dans le cas de la dégradation d'argiles en milieu phosphaté.

Les profils en profondeur de la composition de l'oxyde ont permis d'estimer l'épaisseur moyenne de la couche sur une surface relativement étendue. L'épaisseur de la couche croît avec la durée d'immersion de l'aluminium. Les résultats obtenus par XPS sont cohérents avec les mesures de vitesse de corrosion et la microscopie électronique en transmission : à l'échéance de 3 mois environ, la couche formée est environ 8 fois plus épaisse en présence d'acide borique qu'en son absence. Néanmoins, l'acide borique n'a pas pu être quantifié en phase solide, ce qui empêche de conclure quant à son implication dans le processus de passivation de l'aluminium.

5 Influence de la teneur en magnésium dans l'alliage Al/Mg sur sa corrosion en solution de phosphate de potassium

Le mécanisme de corrosion de l'aluminium a été étudié en solution ; trois types de comportements (corrosion active / corrosion active avec formation d'oxydes discontinus / passivation totale) ont été mis en évidence selon la composition de la solution, et les produits de passivation ont été analysés. Cette partie vise à approfondir ces connaissances en les étendant au cas des alliages aluminium-magnésium. Deux alliages, AG3 et AG4.5, sont immergés dans trois solutions « SIM Portland », « SIM MKP KPB » et « SIM éq K-str+B » ; leur vitesse de corrosion et l'état de leur surface après corrosion sont comparés aux résultats obtenus pour l'aluminium pur.

5.1 Réactivité des alliages Al/Mg en solution « SIM Portland »

La Figure III-32 présente les volumes de dihydrogène de corrosion des alliages en solution « SIM Portland ». Les mesures sont effectuées uniquement par SIE ; le dégagement de H_2 étant très important, les mesures par CPG sont plus compliquées et n'ont pas été mises en œuvre. Les spectres d'impédance sont proches de ceux de l'aluminium (voir Annexe 9 Figures A9.5 & A9.6). Les paramètres de modélisation des spectres d'impédance sont donnés en Annexe 5 (Tableaux A5.8 & A5.9).

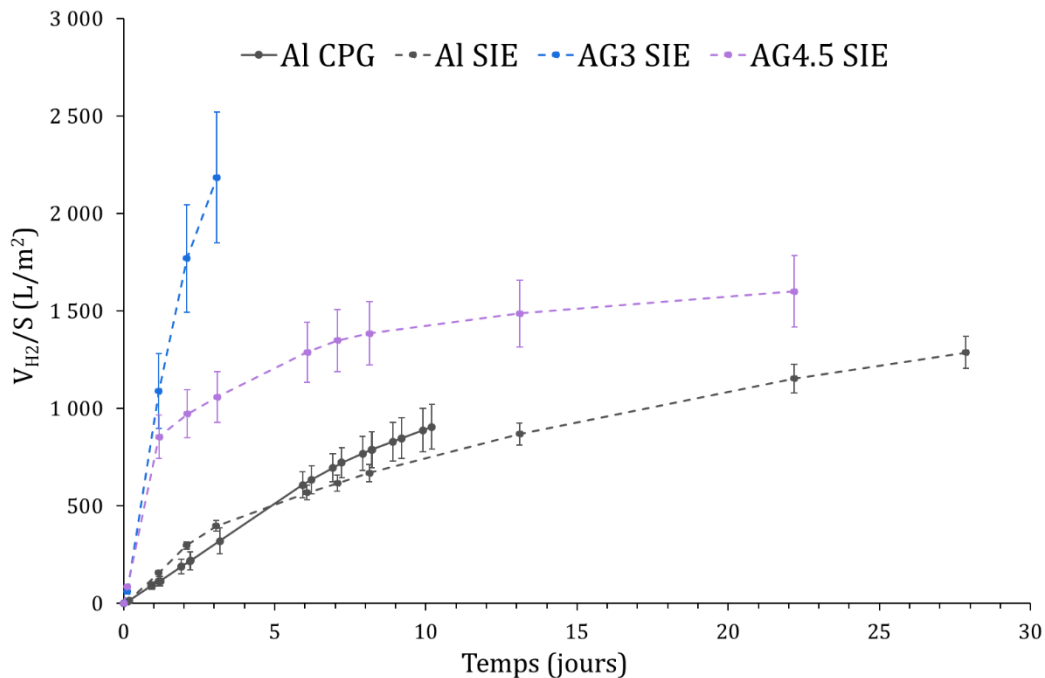


Figure III-32 : comparaison des vitesses de corrosion mesurées pour les alliages Al/Mg (solution « SIM Portland »).

La vitesse de corrosion pour les deux alliages Al/Mg 3% et Al/Mg 4,5% est encore plus importante que celle de l'aluminium pur. Pour AG3, le dégagement de gaz atteint $2\,200\text{ L/m}^2$ en seulement 3 jours ; l'électrode est alors détruite, l'ensemble du métal ayant été dissous dans la solution. Pour AG4,5, la corrosion est très forte également, et ralentit ensuite de manière similaire à celle de l'aluminium Al, probablement plus par manque de métal à corroder que par arrêt de la corrosion.

5.2 Réactivité des alliages Al/Mg en solution « SIM MKP KPB »

La corrosion en solution « SIM MKP KPB » est suivie par CPG et SIE (Figure III–33). Les spectres d'impédance et les paramètres de modélisation sont disponibles en annexe (respectivement Annexe 9 Figures A9.7 & A9.8 et Annexe 5 Tableaux A5.10 & A5.11). Les dégagements de H_2 mesurés en CPG et calculés par SIE sont équivalents.

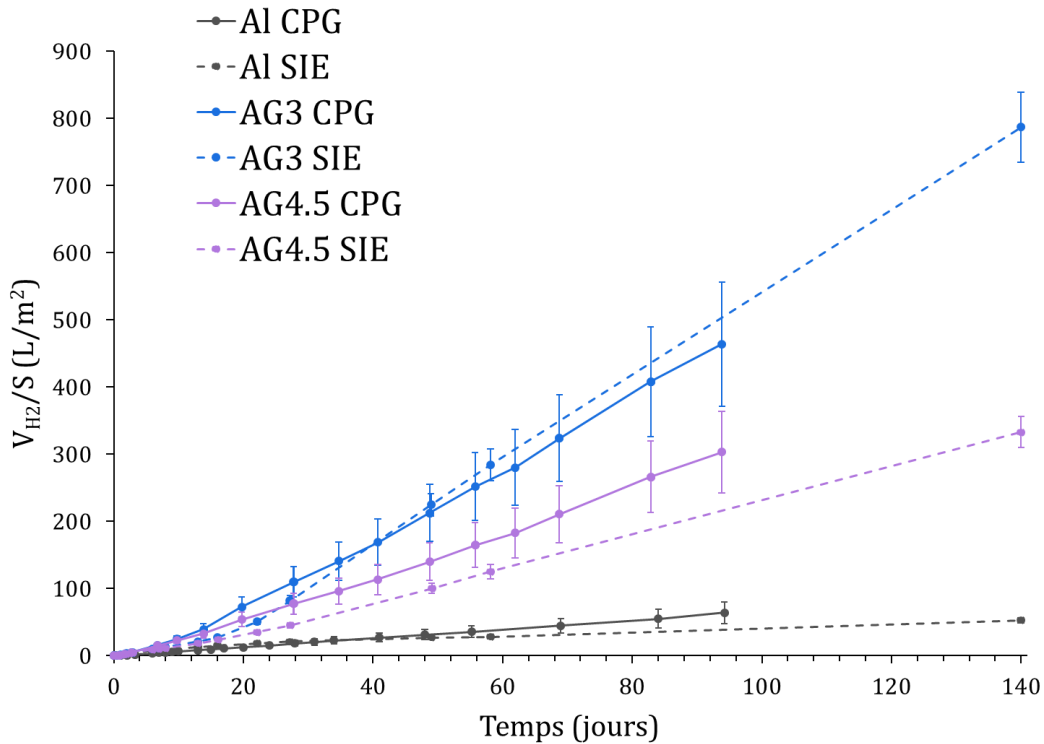


Figure III–33 : comparaison des vitesses de corrosion mesurées pour les alliages Al/Mg (solution « SIM MKP KPB »).

Dans cette solution représentative de la pâte de ciment MKP âgée de 28 j, le dégagement de dihydrogène est le plus important pour l'alliage AG3 ($460 L/m^2$ à 96 j). La corrosion de l'alliage AG4,5 ($300 L/m^2$) est à nouveau légèrement plus faible que celle de l'AG3. La corrosion des deux alliages est donc bien plus importante que celle de l'aluminium ($65 L/m^2$ à 96 j). Les vitesses de corrosion mesurées sont constantes et plus importantes que pour l'aluminium pur : les alliages subissent une corrosion rapide qui ne ralentit pas au cours du temps.

Les observations microscopiques de la surface des échantillons corrodés confirment cette constatation (Figure III–34) : sur les images MEB, la surface des deux alliages après 94 j d'immersion est représentative d'une corrosion importante, avec une dissolution importante du métal sur toute la surface. Les trous correspondant aux piqûres notées dans le cas de l'aluminium pur ne sont plus observés. Des particules sont observées sur la surface ; une analyse EDX indique qu'il s'agit des inclusions identifiées lors de l'analyse métallographique des alliages (voir § 2.1 Tableau III-4).

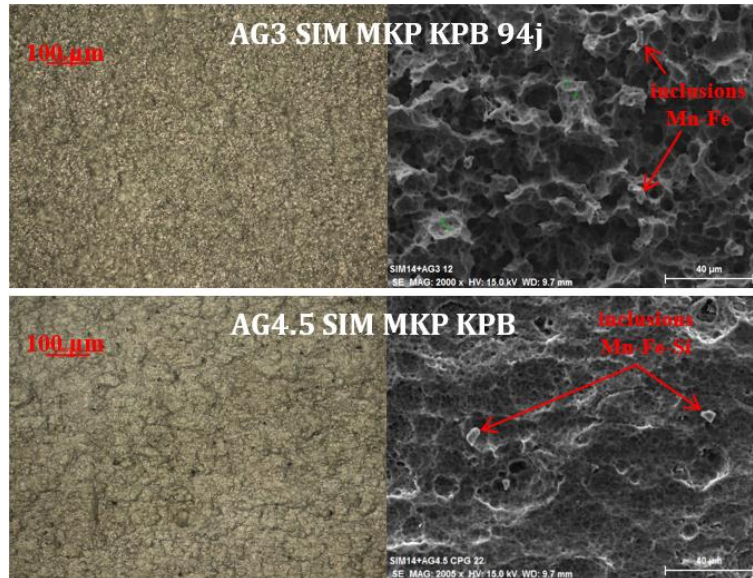


Figure III-34 : surfaces des échantillons métalliques AG3 (haut) et AG4,5 (bas) corrodés en solution « SIM MKP KPB ». Gauche : image au microscope optique – droite : image MEB.

5.3 Réactivité des alliages Al/Mg en solution « SIM éq K-str+B »

Dans la solution « SIM éq K-struvite+B », les spectres d'impédance des alliages sont mesurés (Annexe 9 Figures A9.9 & A9.10) et modélisés à l'aide des paramètres disponibles en annexe (Annexe 5 Tableaux A5.12 & A5.13). Les dégagements de H_2 mesurés en CPG et calculés par SIE diffèrent significativement (Figure III-35).

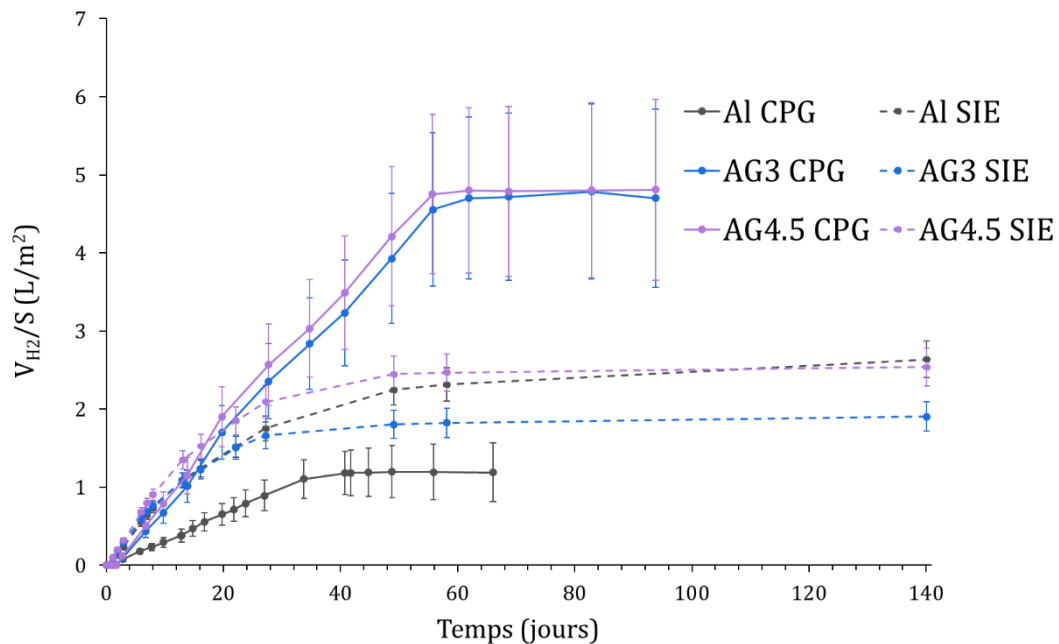


Figure III-35 : comparaison des vitesses de corrosion mesurées pour les alliages Al/Mg (solution « SIM éq K-str+B »).

Dans tous les cas, c'est-à-dire quels que soient le métal ou alliage et la technique de suivi de la corrosion, celle-ci est lente puis s'arrête, un plateau correspondant à une passivation totale de la surface étant atteint. Selon les mesures de CPG, ce plateau s'établit à un volume de dihydrogène produit 4 fois plus élevé pour les alliages AG3 et AG4,5 ($V_{H_2/S} \sim 5 L/m^2$) que pour l'aluminium ($1,2 L/m^2$). Les alliages se passivent donc également, mais plus tardivement. Cependant, le dégagement de dihydrogène au plateau déduit des mesures de SIE est équivalent pour les trois échantillons étudiés, compris entre 1,9 et 2,6 L/m^2 . Cette sous-estimation du volume de dihydrogène produit à partir des résultats de SIE reste étonnante et mériterait d'être confirmée.

Un effet de la température sur la vitesse de corrosion n'est pas à exclure. En effet, les expériences de SIE ont été réalisées dans un laboratoire strictement thermostaté à $20 \pm 2^\circ C$; les expériences de CPG ont été réalisées dans un laboratoire climatisé mais dont la température varie de manière importante, en particulier en été et en fonction de la météo. L'échantillon Al CPG a été étudié de mai à juin avec une température le plus souvent proche de $21^\circ C$; les échantillons AG3 et AG4,5 CPG ont été étudiés de juin à septembre, et la température durant les mois de juillet et août était plus élevée (autour de $25^\circ C$, jusqu'à $30^\circ C$ certains jours), avec une variation jour-nuit importante. Il a été montré que la température influence fortement la valeur de résistance faradique mesurée par SIE (voir § 2.4.5). En considérant un écart de température de 20 à $25^\circ C$, cela induit une baisse de 30% de la valeur de R_f , soit une augmentation de 43% du courant de corrosion I_{corr} et une augmentation de 43% du dégagement de H_2 . Un tel calcul effectué pour l'expérience AG3 SIE indique que le dégagement de H_2 au plateau, mesuré à $1,9 L/m^2$ à $20^\circ C$, aurait atteint $2,7 L/m^2$ si l'expérience avait été réalisée à $25^\circ C$. Cela reste inférieur aux valeurs mesurées par CPG (autour de $5 L/m^2$) mais montre la forte influence de la température ; il aurait été nécessaire de mieux contrôler ce paramètre lors des expériences de corrosion.

Observés en microscopie optique et au MEB, les échantillons AG3 et AG4,5 présentent un même état de surface que l'aluminium pur placé dans la même solution (Figure III-36). Une couche continue sur la surface mais craquelée est observée. Par endroit, une partie de cette couche semble subir, en plus de la fissuration, une desquamation partielle sous l'effet de la mise sous vide dans la chambre du MEB, avec des morceaux qui se soulèvent au-dessus de la surface. De même, le craquellement pourrait provenir de l'étape de séchage puis de mise sous vide de l'échantillon.

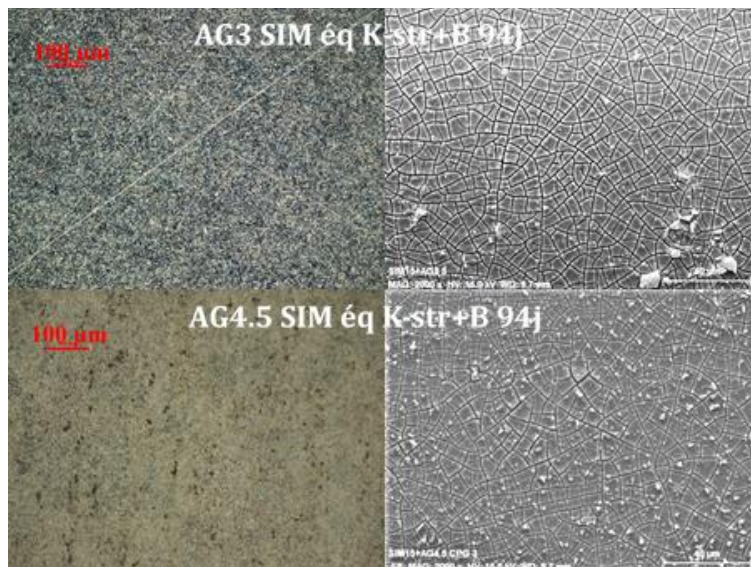


Figure III-36 : surfaces des échantillons métalliques AG3 (haut) et AG4,5 (bas) corrodés en solution « SIM éq K-str+B ». Gauche : image au microscope optique – droite : image MEB.

Une lame mince de ces deux échantillons est observée au MET (Figure III–37 & Figure III–38). Une couche continue et épaisse est observée sur toute la surface des échantillons, avec des propriétés similaires : la phase est amorphe, l'épaisseur de la couche est de 1 μm . La couche est composée principalement d'oxygène et de phosphore, avec un peu d'aluminium ; du potassium est présent surtout aux interfaces métal – couche oxydée et couche oxydée – solution. Au niveau de ces interfaces, il est observé de la porosité dans la couche formée.

La composition des couches déduite des analyses EDX est la suivante :

- 70 %_{mol} d'O, 20 %_{mol} de P et 5 à 10 %_{mol} d'Al pour AG3 ;
- 70 %_{mol} d'O, 20 à 25 %_{mol} de P et 5 à 7 %_{mol} d'Al pour AG4,5.

Ces deux compositions sont très proches, mais diffèrent de celle observée pour l'aluminium dans la même solution : la couche formée sur les alliages est plus épaisse (1 μm contre 200 à 500 nm, avec cependant une durée d'exposition un peu plus longue (94 j contre 69 j)) et contient moins d'aluminium.

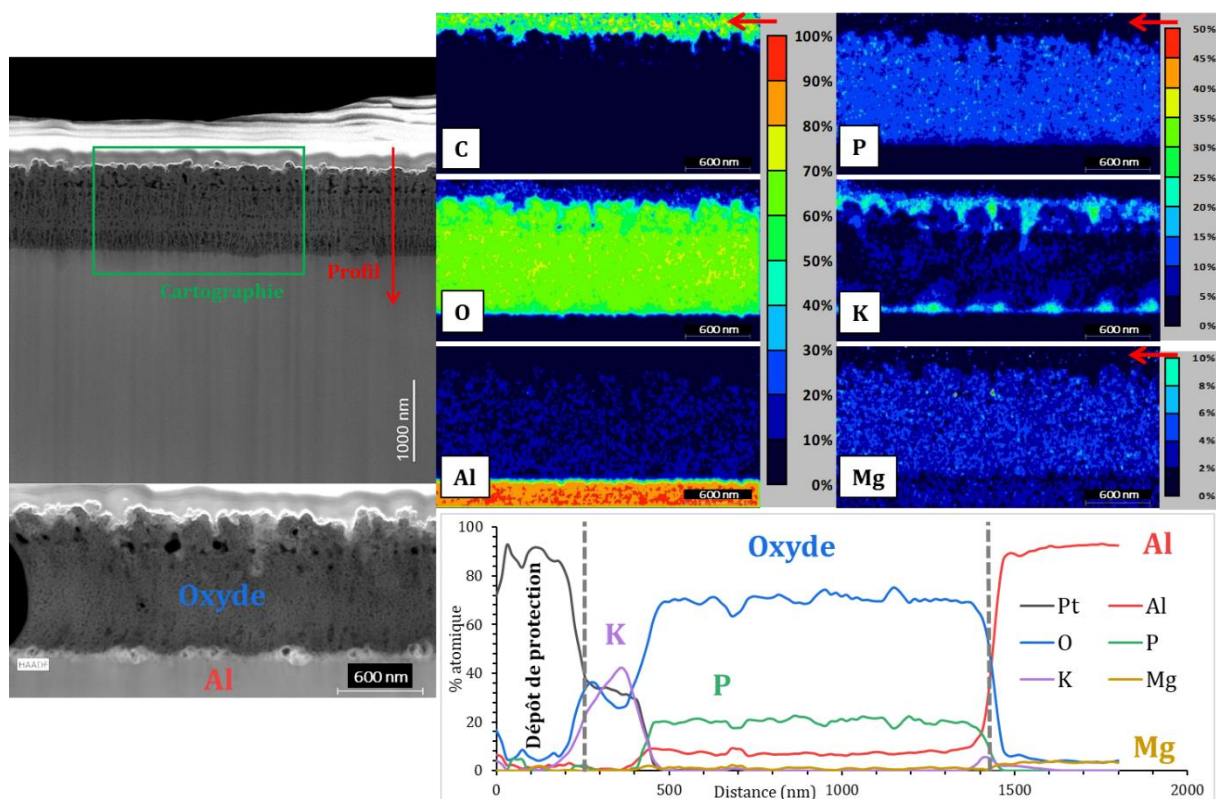


Figure III–37 : observation au MET d'une lame mince d'alliage Al/Mg 3% corrodé dans la solution « SIM éq K-str+B » (94 j). Gauche : image STEM de l'interface métal-solution – droite haut : cartographie EDX – droite bas : profil EDX en profondeur.

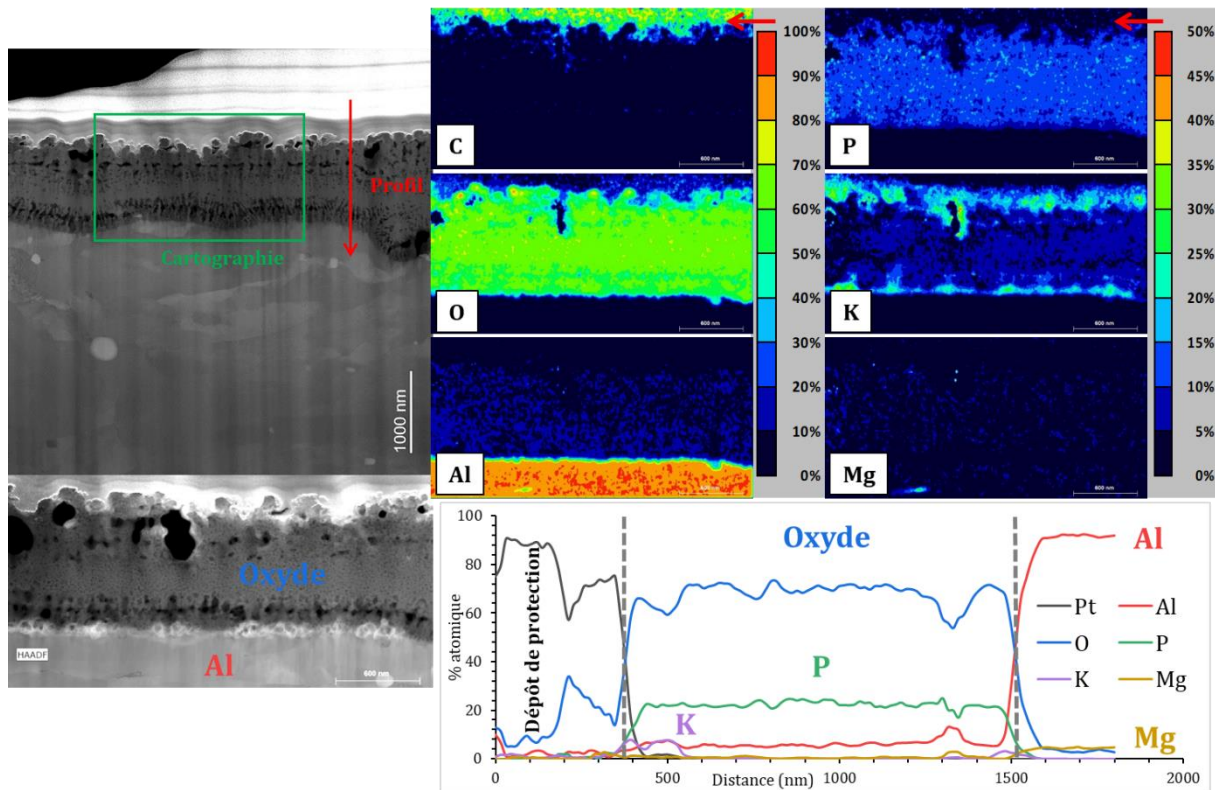


Figure III-38 : observation au MET d'une lame mince d'alliage Al/Mg 4,5% corrodé dans la solution « SIM éq K-str+B » (94 j). Gauche : image STEM de l'interface métal-solution – droite haut : cartographie EDX – droite bas : profil EDX en profondeur.

Des spectres XPS haute résolution ont été acquis sur la surface des alliages corrodés (Annexe 10, Figure A10.2), ce qui permet d'établir la composition de la couche formée en surface et les énergies de liaison des différents éléments (Tableau III-19).

Tableau III-19 : composition élémentaire des couches oxydées formées de différents échantillons passivés en solution « SIM éq K-str+B », et énergies de liaison mesurées en XPS.

Solution de corrosion	Métal	Temps d'immersion	O	Al	P	K	Mg
SIM éq K-str+B	Al	96 j	63,8%	9,3% 74,9 eV	14,5% 134,0 eV	10,9% 293,2 eV	1,5% 50,6 eV
SIM éq K-str+B	AG3	94 j	63,6%	9,6% 75,0 eV	14,9% 134,1 eV	10,2% 293,2 eV	1,7% 50,7 eV
SIM éq K-str+B	AG4,5	94 j	63,8%	9,5% 75,0 eV	14,9% 134,0 eV	10,0% 293,2 eV	1,8% 50,7 eV

Les échantillons des deux alliages ont une couche de surface de composition identique à celle observée sur l'aluminium, avec du potassium, de l'aluminium, du phosphore et de l'oxygène dans les proportions 1 K : 0,9 Al : 1,4 P : 6,3 O. Les énergies semblent indiquer la présence de phosphate d'aluminium plutôt qu'un oxyde ou hydroxyde, tandis que pour le phosphore, l'énergie de liaison se situe entre celles des phosphates de potassium et d'aluminium. Comme dans le cas de l'aluminium, ces données sur la phase formée en surface de ces métaux passivés suggèrent la formation d'une phase de type $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, même si l'adéquation sur la stœchiométrie relative aux phosphates et à l'oxygène est moins bonne que dans le cas de l'aluminium.

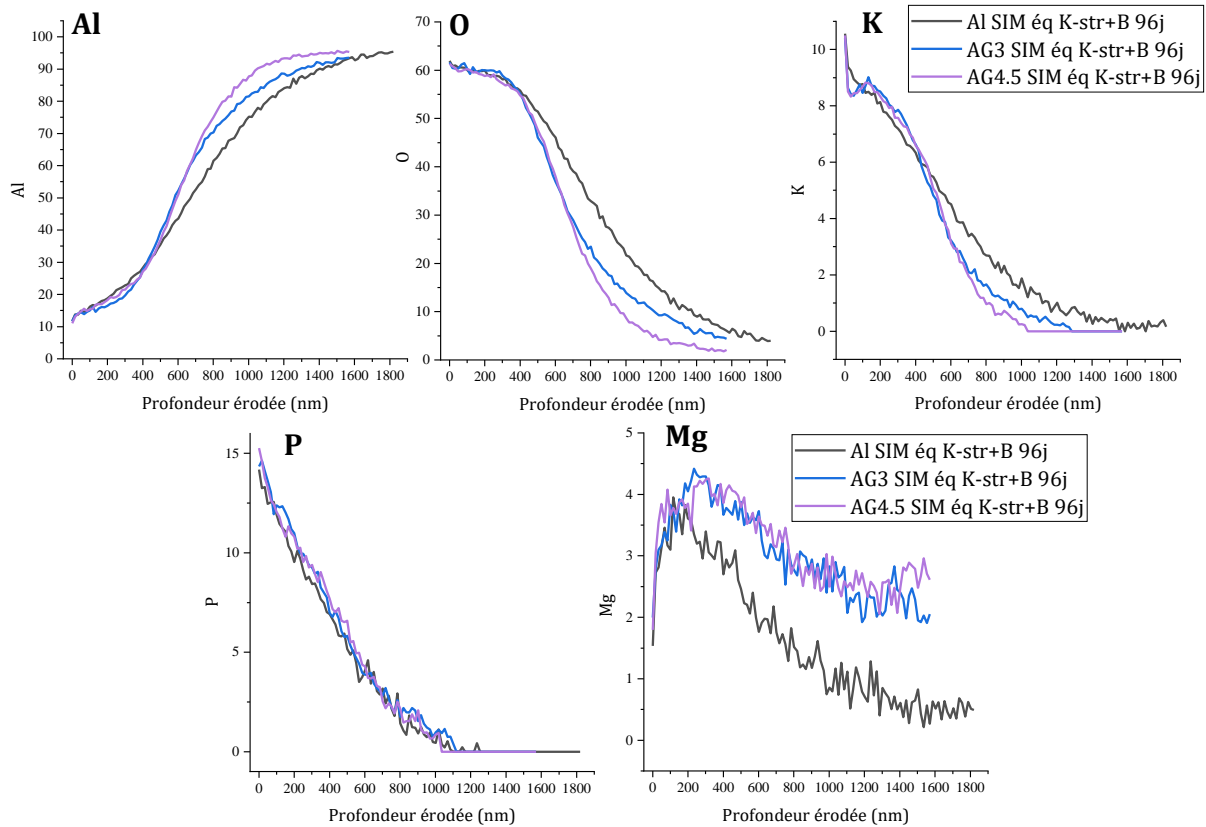


Figure III-39 : profils de composition dans la profondeur établis par XPS d'échantillons corrodés d'aluminium pur et d'alliages AG3 et AG4,5 en solution « SIM éq K-str+B ».

Les profils de composition dans la profondeur de la couche formée à la surface de ces échantillons sont présentés sur la Figure III-39. Les évolutions de la composition dans la profondeur sont régulières, avec un passage progressif de la couche oxydée/phosphatée d'Al vers Al métal. La profondeur de la couche oxydée est légèrement plus importante pour l'aluminium pur ($\sim 850 \text{ nm}$) que pour les deux alliages ($\sim 680 \text{ nm}$) (Tableau III-20). La concentration en Mg est plus élevée à cœur pour AG3 et AG4,5 du fait de sa présence dans ces 2 alliages.

Ces observations ne sont pas complètement cohérentes avec les analyses MET qui ont montré que la couche oxydée formée à la surface des alliages AG3 et AG4,5 ($1 \mu\text{m}$ à 94 j) est plus importante que celle à la surface de l'aluminium (200 à 500 nm à 69 j). Le temps d'immersion n'est pas le même pour l'échantillon d'Al analysé au MET (69 j contre 96 j), ce qui pourrait réduire l'épaisseur de la couche formée. Cependant, la vitesse de corrosion devenant presque nulle après 40 j (avec un plateau dans le dégagement de H_2), il est raisonnable de penser que la couche formée en surface n'évolue plus après cette période. En XPS une approximation importante est réalisée puisque la vitesse d'abrasion est supposée identique à celle de SiO_2 . Il est vraisemblable que le composé phosphaté formé, partiellement poreux, ait une vitesse d'érosion plus élevée. La profondeur d'abrasion serait donc sous-estimée par XPS. En conclusion, la mesure de l'épaisseur de la couche de passivation déduite des observations au MET semble plus précise et plus fiable, même si elle est locale. Les épaisseurs de couche mesurées au MET pour les alliages sont 2 à 4 fois plus élevées que pour l'aluminium pur, ce qui correspond bien à l'écart observé sur les dégagements de dihydrogène mesurés par CPG.

Tableau III-20 : épaisseur des couches oxydées à la surface de différents échantillons immergés en solution « SIM éq K-str+B » mesurées en MET et XPS.

Solution de corrosion	SIM éq K-str+B	SIM éq K-str+B	SIM éq K-str+B
Métal	Al	AG3	AG4,5
Épaisseur MET	200-500 nm à 69 j	1 µm à 94 j	1 µm à 94 j
Épaisseur XPS	845 nm à 96 j	685 nm à 94 j	675 nm à 94j

La corrosion de deux alliages aluminium-magnésium contenant 3 et 4,5% de Mg dans 3 solutions porales synthétiques représentatives de conditions différentes a été comparée à celle de l'aluminium pur. Dans les trois solutions, la corrosion des alliages est systématiquement plus rapide que celle de l'aluminium pur.

Dans les solutions « SIM Portland » et « SIM MKP KPB », respectivement représentatives des solutions porales d'une pâte de CEM V ayant atteint une hydratation avancée et d'une pâte de ciment MPK après 28 jours d'hydratation, la corrosion est continue et se poursuit jusqu'à la dissolution totale du métal. La vitesse de corrosion des alliages est plus élevée, d'un facteur supérieur à 100, dans la solution « SIM Portland », plus basique, que dans la solution « SIM MKP KPB ». Dans cette dernière solution, les alliages AG3 et AG4,5 sont corrodés respectivement 5 fois et 3 fois plus vite que l'aluminium pur ; les surfaces des échantillons immergés sont représentatives d'une corrosion forte et aucun précipité n'est observé à l'interface solide/ solution.

En revanche, dans la solution « SIM éq K-str+B » simulant la solution porale de la pâte de ciment phospho-magnésien à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite, les alliages sont, comme l'aluminium pur, complètement passivés. Le dégagement de dihydrogène mesuré par CPG s'arrête à partir de 50 jours d'immersion environ. A cette échéance, le volume surfacique de H_2 produit est environ 4 fois plus élevé que pour l'aluminium. La passivation semble donc plus lente pour ces alliages. Cela est confirmé par les analyses MET, puisque l'épaisseur de la couche de passivation pour AG3 et AG4,5 (1 µm à 94 j) est 2 à 4 fois plus importante que pour Al (200-500 nm à 69 j). La composition de la couche de surface établie par XPS est proche pour les trois métaux et pourrait correspondre à la phase $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.

Enfin, la corrosion des alliages ne semble pas directement liée à leur teneur en magnésium. Malgré une teneur en magnésium inférieure, l'alliage AG3 se corrode plus rapidement que l'alliage AG4,5 dans les solutions « SIM Portland » et « SIM MKP KPB ».

6 Bilan de l'étude

Le suivi de la corrosion de l'aluminium pur en solution aqueuse a été réalisé par différentes techniques analytiques permettant de déterminer une vitesse de corrosion. Toutes les techniques ne sont pas adaptées aux différentes conditions de corrosion de cette étude. Les limites de chaque technique sont reportées dans le Tableau III-21.

Tableau III-21 : récapitulatif des limites d'application des quatre techniques de mesure de la vitesse de corrosion dans le cadre de cette étude.

Méthode	Principe	Limite d'application
Gravimétrie	Suivi pondéral de l'échantillon métallique	Méthode inadaptée en cas de formation d'un précipité à la surface du métal Méthode peu précise pour déterminer les faibles vitesses de corrosion
Dosage de l'aluminium dissous	Analyse par ICP-AES de l'aluminium et du magnésium dissous en solution	Méthode inadaptée en cas de formation d'un précipité contenant de l'aluminium ou du magnésium (en solution ou à la surface du solide) Méthode imprécise pour déterminer les faibles vitesses de corrosion
Chromatographie en phase gazeuse	Mesure du dihydrogène produit par réduction de l'eau	Méthode sous-estimant la vitesse de corrosion s'il existe un processus de corrosion mettant en jeu un autre oxydant que l'eau
Spectrométrie d'impédance électrochimique	Modélisation des spectres d'impédance électrochimique à partir d'un circuit électrique équivalent établi à partir d'un mécanisme de corrosion	Méthode surestimant la production de dihydrogène de corrosion s'il existe un processus de corrosion mettant en jeu un autre oxydant que l'eau

Le comportement de l'aluminium en solution dépend de différents paramètres.

- i) Le pH : dans une solution alcaline de pH 13,2 représentative de la solution porale d'une pâte de ciment CEM V, la corrosion est très forte et se poursuit rapidement jusqu'à la dissolution complète du métal. De l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ sous différentes formes cristallines précipite dans la solution. Dans les solutions de phosphate de potassium à pH 8, la corrosion est toujours plus lente.
- ii) La concentration en phosphate de potassium des solutions à pH 8. Dans les solutions simulant la solution porale d'une pâte de ciment phospho-magnésien à différents stades de l'hydratation, plus la solution est concentrée en phosphate de potassium, plus la corrosion est importante. Des études complémentaires seraient nécessaires pour expliquer ce résultat. Des hypothèses à considérer seraient celle de l'augmentation de la solubilité de l'aluminium Al^{+III} par suite de la formation d'un complexe avec les phosphates, ou de l'influence de la concentration de la solution sur la formation et la croissance des cristaux de phosphate. Dans la solution la plus concentrée (force ionique 3,6 mol/L), la corrosion est faible mais continue. Un phénomène de corrosion par piqûres est observé sur la surface de l'aluminium, tandis que les analyses MET montrent que la surface est partiellement recouverte d'une phase oxydée. La couche de solide formée est discontinue et très fine (10 – 40 nm à 97 j d'immersion), avec une composition correspondant à l'oxyde $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. Dans la solution de plus petite force ionique (force ionique 0,6 mol/L), la corrosion est très faible et diminue fortement, l'échantillon étant protégé par une couche continue de passivation. Cette couche est d'une épaisseur variant de 200 à 500 nm à 69 j d'immersion, et une étude XPS menée sur la surface a permis d'identifier la formation d'un phosphate d'aluminium et potassium dont la stœchiométrie pourrait correspondre à celle

de la phase $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. L'épaisseur de la couche augmente avec le temps d'immersion dans la solution.

- iii) La concentration en acide borique. L'acide borique a un effet important sur le processus de corrosion de l'aluminium, qui semble dépendre de la concentration en phosphate de potassium de la solution, et dont le mécanisme reste à élucider. En présence de concentrations élevées de phosphate de potassium, l'ajout d'acide borique réduit le dégagement de dihydrogène par un facteur 2. Le bore pourrait modifier la nature de la phase solide formée, ou favoriser son caractère amorphe et donc protecteur. Dans les solutions moins concentrées en phosphate de potassium, l'effet du bore est inverse, avec un dégagement de dihydrogène multiplié par 6 au plateau de passivation par l'ajout d'acide borique. Dans ces conditions, l'acide borique pourrait contribuer à augmenter la solubilité de l'aluminium dissous, par exemple par formation du complexe $Al(OH)_3OB(OH)_2^-$. L'aluminium est passivé totalement dans les deux cas, mais, en l'absence d'acide borique, la couche formée est plus fine (50 – 100 nm, contre 200 à 500 nm). En surface, la phase solide formée est composée de potassium, aluminium, phosphore et oxygène dans les proportions 1 : 1,8 : 2,7 : 11,8, ce qui pourrait suggérer la formation de Taranakite ($K_3Al_5(PO_4)_2(HPO_4)_6 \cdot 18H_2O$). Cependant, les analyses des produits de corrosion mises en œuvre ne permettent pas la quantification du bore du fait de son faible numéro atomique ; il n'est donc pas possible de conclure quant à la présence du bore dans la couche de passivation.

Enfin, les alliages AG3 et AG4,5 contenant respectivement 3% et 4,5% de magnésium ont des vitesses de corrosion plus élevées que l'aluminium quelle que soit la solution d'étude :

- Dans l'environnement très alcalin (pH 13,2) de la solution « SIM Portland », la corrosion est très forte et totale.
- A pH 8, dans la solution « SIM MKP KPB » fortement concentrée en phosphate de potassium, ces vitesses sont respectivement 5 et 3 fois plus importantes que celle de l'aluminium pur. L'analyse des surfaces des échantillons montre une dissolution importante du métal.
- A pH 8, mais dans la solution « SIM éq K-str B » plus diluée en phosphate de potassium, les alliages sont passivés totalement, comme Al. Cependant, la passivation est retardée. Le volume de dihydrogène produit jusqu'à la passivation totale est environ 4 fois supérieur à celui obtenu dans le cas de l'Al et la couche de passivation est 2 à 4 fois plus épaisse selon les observations MET. Sa composition en surface reste cependant proche de celle de la phase $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.

Chapitre IV : Corrosion des alliages Al/Mg en matrice cimentaire phospho-magnésienne

Table des matières

1. Introduction	174
2. Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages Al/Mg en matrice phospho-magnésienne.....	174
2.1 Modélisation de la contribution d'une matrice cimentaire à l'impédance électrochimique ..	174
2.2 Objectifs et démarche expérimentale	180
3. Matériels et méthodes.....	181
3.1 Alliages métalliques étudiés et préparation.....	181
3.2 Mortier de ciment phospho-magnésien.....	181
3.3 Techniques de suivi de la corrosion appliquées dans cette étude	181
3.4 Caractérisation des échantillons corrodés	183
4. Modélisation des spectres d'impédance électrochimique et étude de la matrice cimentaire	185
4.1 Modélisation des spectres d'impédance.....	185
4.2 Evolution des paramètres électriques de la matrice cimentaire	190
4.3 Fréquences caractéristiques de la conduction en matrice cimentaire	192
4.4 Interprétation de la contribution électrique de la matrice.....	194
5. Analyse de la corrosion des alliages Al/Mg dans un mortier MKP	196
5.1 Chromatographie en phase gazeuse	196
5.2 Suivi du potentiel à circuit ouvert.....	197
5.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	199
5.4 Etude des échantillons corrodés.....	203
6. Comparaison des vitesses de corrosion.....	205
6.1 Comparaison SIE-CPG en matrice cimentaire et discussion.....	205
6.2 Comparaison de la corrosion en matrice cimentaire et en solution porale synthétique	208
7. Bilan de l'étude	210

1 Introduction

Le comportement électrochimique de l'aluminium et des alliages aluminium-magnésium a été étudié dans des solutions porales synthétiques représentatives de différents stades de l'hydratation du ciment phospho-magnésien. Cependant, ces conditions diffèrent d'une corrosion en matrice cimentaire sur plusieurs points : disponibilité de l'eau, évolution temporelle de la composition de la solution, variations de température au cours de l'hydratation, surface de métal en contact avec la solution...

Si la corrosion de l'aluminium pur a déjà été étudiée dans un mortier de ciment phospho-magnésien, ce n'est pas le cas des alliages Al/Mg, dont il a été montré dans le chapitre précédent que le comportement en solution est significativement différent de celui de l'aluminium pur. L'étude présentée dans la suite a donc pour objectif d'établir le comportement électrochimique de ces alliages en matrice cimentaire, à la lumière des résultats obtenus en solutions porales. Les techniques électrochimiques utilisées permettront également d'acquérir des informations sur la matrice cimentaire.

2 Etat de l'art sur le conditionnement d'alliages Al/Mg en matrice phospho-magnésienne

Le Chapitre I a présenté la problématique du conditionnement de l'aluminium pur et des alliages Al/Mg dans une matrice cimentaire (Chapitre I 3). Le ciment phospho-magnésien a été étudié dans la littérature pour le conditionnement d'aluminium pur [4, 5, 44, 45, 65, 91] et d'un alliage type AG3 [91]. Les applications du ciment MKP à l'inertage des déchets ont été présentées au Chapitre I 4, tandis que son mécanisme d'hydratation est détaillé au Chapitre II 2.1. Ce paragraphe aborde plus spécifiquement la question de la contribution de la matrice cimentaire lors de l'étude par spectroscopie d'impédance de la corrosion de l'aluminium ou de ses alliages dans un tel milieu.

2.1 Modélisation de la contribution d'une matrice cimentaire à l'impédance électrochimique

2.1.1 Modèles électriques de la contribution de la matrice cimentaire

La corrosion des métaux dans un milieu peut être suivie par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Comme présenté au Chapitre I 5.2.3, l'impédance d'une électrode métallique plongée dans un milieu est composée de trois contributions :

- l'impédance du milieu étudié,
- l'impédance de double-couche électrique à la surface de l'électrode,
- l'impédance faradique liée aux réactions d'oxydo-réduction.

L'impédance du milieu est une simple résistance dans le cas d'une solution aqueuse, comme utilisé dans le Chapitre III lors de l'étude de la corrosion en solution. En milieu cimentaire, la contribution électrique de la matrice est plus complexe, en particulier du fait de la microstructure complexe du matériau [103, 104]. Plusieurs éléments sont à considérer :

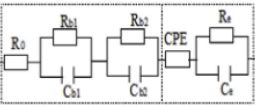
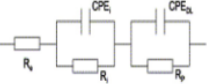
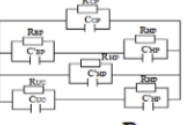
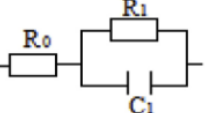
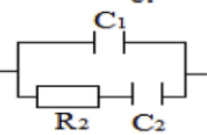
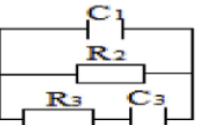
- (i) la contribution de la phase liquide, relativement conductrice,
- (ii) la contribution de la phase solide, qui est plutôt isolante,

(iii) la contribution des interfaces liquide-solide successives à travers la porosité.

L'étape majeure dans l'exploitation des spectres d'impédance mesurés par SIE dans une matrice cimentaire consiste à proposer un modèle sous la forme de circuit électrique équivalent. Différentes approches sont décrites dans la littérature, synthétisées par Hu *et al* [104]. Ces auteurs distinguent deux approches pour construire le modèle électrique équivalent :

- une approche par la simulation des spectres expérimentaux : selon la forme des spectres mesurés et l'observation graphique des diagrammes de Nyquist et Bode, il est possible de déduire le nombre de constantes de temps, donc notamment le nombre de circuits R/C et de construire un circuit électrique équivalent (Tableau IV-1 haut). Cette approche a l'inconvénient de ne pas justifier le sens physique de chaque élément électrique ajouté.
- une approche basée sur la microstructure de la matrice cimentaire : en considérant celle-ci, des chemins potentiels de conduction électrique à travers la matrice sont distingués et modélisés par des éléments électriques, reliés à des paramètres électriques du circuit (Tableau IV-1 bas).

Tableau IV-1 : revue des circuits équivalents proposés dans la littérature, établie par Hu *et al* [104].

Classifications	References	Equivalent circuit	Description
Models based on simulation approaches	Scuderi [38]		The relationship between element parameters and microstructure of cement pastes is lacking.
	Poupard [37]		Rp is the polarization resistance
Microstructure-based models	MacPhee [41]		CP, BP, HP and UC represent the continuous electrolyte-filled pores, the discontinuous or blocked electrolyte-filled pores, the hydration products, and the unreacted cement respectively.
	Xie [20]		R0 is the resistance of solid and liquid phases while R1 and C1 are the resistance and total capacitance of solid-liquid interfaces respectively.
	Andrade [15]		C1 is the dielectric capacitance related to solid phase, R2 is the resistance of electrolyte filling pores, C2 relates to the chemistry of electrolyte inside pores.
	Song [7]		C1 is the dielectric capacitance related to the continuous concrete matrix, R2 and R3 are the resistance of pore solution in the continuous and the discontinuous conductive paths, C3 is a double parallel plate capacitance related to the discontinuous cement paste layers in concrete.

Cette seconde approche, initialement proposée par McCarter [178], a été développée et améliorée par de nombreux auteurs [103, 105, 179, 180, 181]. C'est cette approche microstructurale, détaillée ci-dessous, qui est utilisée dans cette étude pour modéliser la contribution du mortier phospho-magnésien.

2.1.2 Approche microstructurale de la contribution de la matrice cimentaire

Song *et al* [105] ont développé un modèle en se fondant sur la signification physique des paramètres électriques liés à trois voies de conduction électrique dans la matrice cimentaire (Figure IV-1) :

- (i) un chemin conducteur continu (CCP, continuous conductive path) à travers la solution porale cimentaire. Ce chemin est représenté par une résistance électrolytique pure.

- (ii) un chemin isolant (ICP, insulator conductive path) à travers les hydrates, c'est-à-dire la phase solide de la matrice. Celle-ci est un matériau diélectrique avec un caractère isolant, il y a donc une accumulation de charges lorsqu'une différence de potentiel est appliquée, ce qui équivaut à un condensateur électrique. La conduction à travers le solide est par contre négligée car elle est très faible : elle correspond aussi à une résistance, mais qui est très élevée par rapport à celle de l'électrolyte [105].
- (iii) un chemin conducteur discontinu (DCP, discontinuous conductive path) à travers la porosité, qui est une alternance entre des portions conductrices en solution (CCP) et isolantes en matrice solide (ICP). Ce chemin est donc représenté par une résistance en série avec un condensateur.

Ces trois voies conduisent le courant électrique simultanément et distinctement à travers la matrice cimentaire. Pour cette raison, les éléments électriques de chaque chemin sont considérés en parallèle : le circuit électrique équivalent à la matrice cimentaire est alors représenté sur la Figure IV-1 à droite.

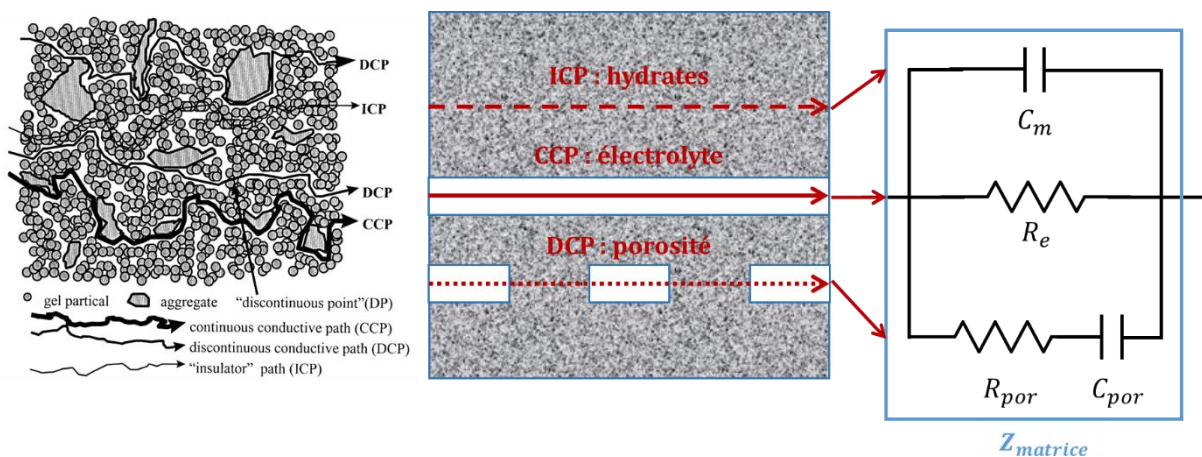


Figure IV-1 : voies de conduction du courant électrique à travers la microstructure de la pâte cimentaire (gauche) ; représentation schématique (milieu) et circuit électrique équivalent (droite). D'après Song et al [105].

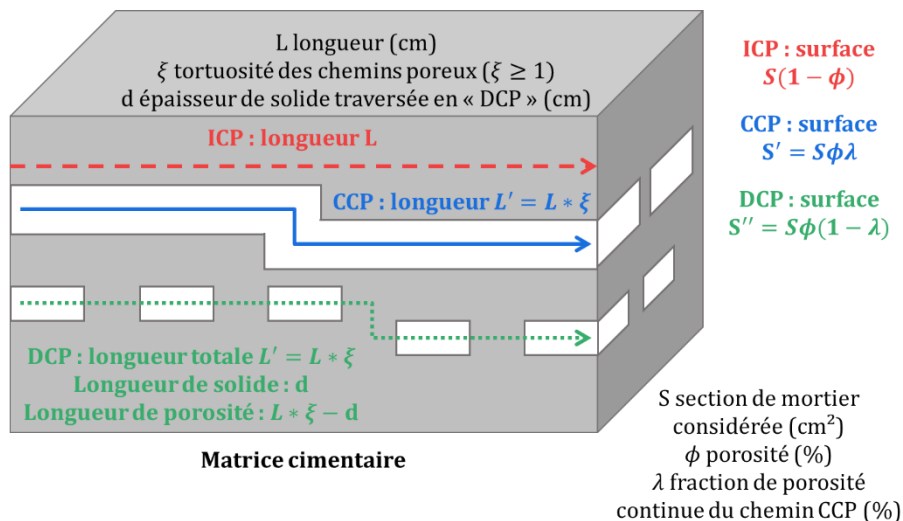


Figure IV-2 : modèle simplifié de la microstructure de la matrice cimentaire considérée. Adapté de Song et al [105].

Cette approche microstructurale permet d'exprimer les paramètres électriques du circuit en fonction des propriétés physiques du matériau. Song *et al* définissent ainsi les expressions des paramètres électriques, en considérant le modèle simplifié de la microstructure de la matrice cimentaire présenté Figure IV-2. La résistance électrolytique est définie par :

$$R_e = \frac{\rho_{sol} L'}{S'} \quad (Eq. IV. 1)$$

avec ρ_{sol} la résistivité de la solution porale (en $\Omega \cdot cm$), $L' = L * \xi$ la distance réelle parcourue par le courant électrique à travers la solution porale, $S' = S * \phi \lambda$ la surface réelle empruntée par le courant. L est la longueur de l'échantillon cimentaire et ξ représente la tortuosité des chemins poreux, permettant de tenir compte du fait que le chemin parcouru par le courant est plus long que la distance entre les deux faces du bloc ($\xi \geq 1$). S est la surface de la section totale du mortier soumise à la différence de potentiel (en cm^2), ϕ est la porosité du matériau (en % volumique) et λ est la proportion volumique (en %) de la porosité continue participant au chemin « CCP ».

La résistance de la phase solide (les hydrates) de la matrice peut aussi être exprimée par :

$$R_m = \frac{\rho_m L'}{S'} \quad (Eq. IV. 2)$$

avec ρ_m la résistivité des hydrates, très élevée (en $\Omega \cdot cm$).

La capacité des hydrates s'exprime par :

$$C_m = \frac{S(1 - \phi)\epsilon_0\epsilon_r}{L} \quad (Eq. IV. 3)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide ($8,85 * 10^{-14} F/cm$) et ϵ_r la permittivité relative de la matrice cimentaire. En première approximation, Song *et al* considèrent que $1 - \phi$ est peu différent de 1 ce qui est une approximation réaliste : si la porosité représente 18% du matériau, alors $1 - \phi = 0,82$.

Les paramètres du circuit discontinu « DCP » R_{por} et C_{por} sont plus complexes à exprimer. La capacité C_{por} est proportionnelle et inférieure à C_m :

$$C_{por} = \frac{S''}{S} * \frac{L}{d} * C_m = \phi(1 - \lambda) * \frac{L}{d} * C_m \quad (Eq. IV. 4)$$

$(1 - \lambda)\phi$ représente la proportion volumique de porosité participant à la voie « DCP », tandis que d est l'épaisseur cumulée équivalente de solide traversé par ce chemin de conduction (en cm). L'épaisseur d est strictement inférieure à L , mais vraisemblablement très inférieure ($d \ll L$), donc $\frac{L}{d} \gg 1$ tandis que $(1 - \lambda)\phi$ peut en première approximation être proche de $\sim 0,2$ (en considérant $\phi \sim 0,2$ et $1 - \lambda \sim 1$) ; aussi, $C_{por} \gg C_m$. C'est ce que constatent Keddam *et al* [182], avec $L/d \sim 10^2$.

L'expression de la résistance à travers le chemin discontinu peut être établie ainsi :

$$R_{por} = \frac{\rho_{sol} * (L\xi - d)}{S''} + \frac{\rho_m * d}{S''} \quad (Eq. IV. 5)$$

Song *et al* [105] semblent n'avoir considéré que la résistance à travers la solution porale pour ce chemin, alors qu'il est nécessaire de prendre en compte celle à travers les parois solides traversées par cette voie de conduction. Cette résistance pour la voie de conduction « DCP » peut s'exprimer en fonction de celles pour la conduction continue à travers la solution et les hydrates :

$$R_{por} = \frac{\lambda * (L\xi - d)}{(1 - \lambda) * L\xi} R_e + \frac{\lambda * d}{(1 - \lambda) * L\xi} R_m \quad (Eq. IV. 6)$$

Ainsi, par ces expressions déduites du modèle simplifié de la microstructure de la matrice cimentaire, les paramètres électriques du circuit équivalent sont reliés :

- aux propriétés électriques de la matrice cimentaire (résistivité de la solution porale et des hydrates (ρ_{sol} et ρ_m), permittivité relative des hydrates cimentaires (ϵ_r)),
- aux caractéristiques du réseau poreux, telles que sa tortuosité ξ et sa fraction volumique ϕ , cette dernière comportant une fraction λ de porosité continue, tandis que la porosité discontinue est caractérisée par une longueur d d'hydrates cimentaires à traverser.

1.1.1 Application aux mortiers phospho-magnésiens

Le modèle électrique a été établi ci-dessus pour une matrice cimentaire en général et à partir d'un modèle simplifié de la microstructure. Il peut être nécessaire d'adapter le modèle à chaque matrice cimentaire, en particulier du fait de la variété de réseaux poreux possibles.

Dans le cas d'un mortier phospho-magnésien, certains auteurs ont adopté l'approche par simulation des spectres expérimentaux, en construisant le circuit électrique équivalent à partir des spectres observés [65, 123, 183, 184]. Cette approche conduit le plus souvent à des circuits électriques comportant plusieurs branches $R // C$ en série, comme proposé par Lahalle *et al* [65]. Ces propositions ne permettent pas de faire le lien avec le sens physique des paramètres électriques ; de plus, les circuits sont parfois fortement modifiés en fonction de l'échéance d'hydratation de la matrice cimentaire [184].

L'approche microstructurale a été adoptée par d'autres auteurs [35, 45, 185, 186, 187]. Delpech *et al* [45] ont initialement utilisé le modèle exact proposée par Song *et al* [105] pour modéliser la contribution d'un mortier MKP à différentes échéances ; le modèle a ensuite été adapté dans le travail de Bouhier *et al* [35] avec l'ajout d'une quatrième branche $R // C$ en parallèle (Figure IV-3), nécessaire afin de modéliser les spectres expérimentaux observés.

Cette adaptation consiste à considérer deux voies de conduction discontinues « DCP » distinctes à travers la porosité fermée de la matrice cimentaire. Dans la microstructure de la matrice, cela est attribué à un affinement du réseau poreux dans la matrice au cours de l'hydratation du ciment, et à l'existence de deux modes de distribution du diamètre des pores (porosité capillaire vestige des espaces entre les grains de ciment / porosité des hydrates). Il est choisi de différencier d_1 et d_2 les longueurs de solide traversées respectivement par les deux voies ; la tortuosité des chemins est considérée comme identique et la surface sur la section équitablement répartie (surface $S''/2$ pour chaque voie « DCP »). Ces deux dernières hypothèses sont discutables mais présentent l'avantage de ne pas introduire de paramètre supplémentaire dans le modèle microstructural.



Figure IV-3 : circuit électrique équivalent à un transfert de charge dans une matrice cimentaire MKP. Tiré de [35].

Les capacités C_m , C_{p1} et C_{p2} sont considérées dans la littérature comme des capacités pures [35, 185, 186] ou des éléments à phase constante (CPE) [45, 187], ce qui permet de tenir compte du caractère non-idéal des interfaces, entres autres. Cependant, les paramètres β des CPE obtenus par Delpech *et al* [45] sont très proches de 1 ($\geq 0,92$ dans le cas du mortier MKP). Il est donc choisi de considérer des capacités pures dans cette étude.

Les paramètres de microstructure et électriques utilisés dans le circuit électrique proposé pour modéliser la contribution du mortier MKP sont listés dans le Tableau IV-2. Les relations exprimant les six éléments électriques sont rappelées. Dans le sens inverse, il est nécessaire de définir au moins deux des huit paramètres microstructuraux afin de pouvoir calculer les autres à partir des six équations.

Tableau IV-2 : paramètres (microstructure et électriques) du circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser un bloc de mortier MKP (longueur L , section S).

Modèle microstructural		Modèle électrique	
Paramètre	Paramètre	Expression	
ρ_{sol} résistivité de la solution porale	R_e	$\frac{\rho_{sol} L \xi}{S \phi \lambda}$	
ρ_m résistivité des hydrates cimentaires	C_m	$\frac{S(1 - \phi) \epsilon_0 \epsilon_r}{L}$	
ϵ_r permittivité relative des hydrates	R_{p1}	$\frac{\rho_{sol} * (L \xi - d_1) + \rho_m * d_1}{S \phi (1 - \lambda)}$	
ϕ fraction volumique de porosité	C_{p1}	$\phi (1 - \phi) (1 - \lambda) S * \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d_1}$	
λ fraction de porosité continue	R_{p2}	$\frac{\rho_{sol} * (L \xi - d_2) + \rho_m * d_2}{S \phi (1 - \lambda)}$	
d_1 épaisseur cumulée de solide sur le chemin $D C P_1$	C_{p2}	$\phi (1 - \phi) (1 - \lambda) S * \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d_2}$	
d_2 épaisseur cumulée de solide sur le chemin $D C P_2$			
ξ tortuosité de la porosité			

En résumé, la modélisation de la contribution électrique d'une matrice cimentaire est complexe du fait de la structure du matériau, composé d'une phase liquide, d'une phase solide et de nombreuses interfaces. Dans la littérature scientifique, deux approches sont possibles pour établir un modèle électrique équivalent à la matrice cimentaire : soit une approche par simulation des spectres d'impédance constatés expérimentalement, soit une approche basée sur la microstructure du matériau. La seconde présente l'avantage de donner une signification physique aux éléments électriques (résistances, capacités) du circuit en les reliant aux propriétés du matériau et aux caractéristiques du réseau poreux. Cette approche a été développée depuis un modèle simplifié de la microstructure du matériau, considérant 3 voies de conduction du courant électrique : un chemin conducteur continu à travers la solution porale, un « isolant » continu à travers les hydrates cimentaires et un chemin conducteur discontinu à travers la porosité fermée. Cette dernière voie de conduction a dû être dédoublée dans le cas d'un mortier MKP, possiblement en lien avec une structure plus complexe de la porosité. Le modèle électrique proposé comporte *in fine* 4 branches en parallèle, soit 6 éléments électriques, en lien avec les 8 paramètres de microstructure définis dans le modèle simplifié.

2.2 Objectifs et démarche expérimentale

Ce chapitre a pour objectif l'étude de la corrosion de l'aluminium pur et des alliages Al/Mg dans un mortier de ciment phospho-magnésien. Les techniques de suivi de la corrosion utilisées sont la spectroscopie d'impédance électrochimique et la chromatographie en phase gazeuse.

La démarche expérimentale est la suivante :

- 1) Les spectres d'impédance acquis sont modélisés afin de distinguer les contributions électriques de la matrice et du processus de corrosion. Dans un premier temps, les éléments électriques liés à la matrice cimentaire sont exploités afin d'évaluer le modèle utilisé pour la matrice cimentaire.
- 2) Les vitesses de corrosion de l'aluminium pur et des alliages Al/Mg sont comparées entre métaux, et les échantillons sont également caractérisés après corrosion.
- 3) Une comparaison des cinétiques de corrosion déduites des deux techniques analytiques mises en œuvre est effectuée et les écarts sont discutés. La vitesse de corrosion mesurée en matrice cimentaire est également comparée à celles préalablement déterminées en solutions porales synthétiques.

3 Matériels et méthodes

3.1 Alliages métalliques étudiés et préparation

Les métaux et alliages utilisés dans cette étude sont ceux présentés au Chapitre III 2.1 : l'aluminium pur, le magnésium pur et 4 alliages Al/Mg de 2 à 4,5%_{mas}. Les échantillons métalliques sont en partie préparés de manière similaire à celle décrite au Chapitre III 2.2 :

- l'étape de découpe des échantillons métalliques est identique,
- les étapes d'enrobage en résine époxy et de polissage ne sont pas effectuées,
- les pièces métalliques sont nettoyées par le même protocole (isopropanol, acide sulfurique 0,1 mol.L⁻¹ pendant 30 s, rinçage à l'isopropanol) puis séchées 5 minutes à température ambiante et sous air avant introduction dans le mortier.

3.2 Mortier de ciment phospho-magnésien

La matrice utilisée pour cette étude est un mortier de ciment phospho-magnésien ; celui-ci est préparé avec les matières premières listées au Chapitre II 3.1 et selon le même protocole de gâchage. La formulation du mortier est identique à celle présentée au Chapitre I 4.4 (rapport molaire $Mg/P = 1$, rapports massiques $e/c = 0,51$, $B(OH)_3/c = 2\%$, $CV/c = 1$, $s/c = 1$).

Le mortier est coulé dans des pots en plastique PET d'une contenance de 100 mL et contenant les échantillons métalliques comme décrit ci-après.

3.3 Techniques de suivi de la corrosion appliquées dans cette étude

Une revue des techniques de suivi de la corrosion répertoriées dans la littérature a été présentée au Chapitre I 5. Certaines techniques mises en œuvre en solution (Chapitre III) sont inadaptées dans le cas d'une corrosion en matrice cimentaire. Dans la présente étude, trois différentes approches sont mises en œuvre pour étudier la corrosion du métal : mesure par chromatographie en phase gazeuse volume de dihydrogène formé (vitesse de corrosion aqueuse), mesure du potentiel à circuit ouvert et calcul du courant de corrosion à partir des spectres d'impédance électrochimique (vitesse de corrosion totale).

3.3.1 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Cinq pièces métalliques d'un métal ou alliage donné développant une surface totale d'environ 200 cm² (longueur ≈ 10 cm, largeur ≈ 2 cm, épaisseur 1,2 à 1,5 mm selon le métal), sont introduites dans un pot en polyéthylène contenant 100 mL de mortier frais de MKP (rapport $S/V = 200 m^{-1}$).

La CPG est ensuite utilisée de manière identique au protocole décrit au Chapitre III 2.4.1.

3.3.2 Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'une cellule identique à celle utilisée lors de l'étude en solution (Chapitre III 2.4.4). Le même protocole est utilisé pour préparer les électrodes, excepté pour l'électrode de magnésium. En solution, il s'agissait d'un fil de diamètre $\varnothing 1$ mm ; pour les expériences en matrice cimentaire, il s'agit d'une électrode similaire à celles en Al et Al/Mg, de dimensions $L = 9$ cm, $l = 3$ mm, $e = 2,0$ mm, découpée à la pince coupante dans du magnésium à la pureté 99,9% (présenté au Tableau III-3). La cellule est remplie de 100 mL de mortier.

A différents instants, le potentiel OCP est mesuré et un spectre d'impédance électrochimique est enregistré à l'OCP sur électrode d'Al, alliage Al/Mg ou Mg. En parallèle, le pH de la solution porale du mortier est mesuré par extraction par lixiviation ex-situ (voir Chapitre II 3.2.3 et [114]).

3.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les spectres d'impédance sont acquis avec les mêmes paramètres utilisés lors des expériences de corrosion en solution (Chapitre III 2.4.5).

L'exploitation quantitative des spectres d'impédance est réalisée de manière identique à celle présentée au Chapitre III. Le même mécanisme réactionnel électrochimique est considéré, et l'établissement du circuit électrique équivalent a été détaillé en Annexe 7.

Dans le cas des expériences en matrice cimentaire, l'étape de diffusion de l'eau est considérée comme potentiellement limitante, ce qui, en comparaison avec le cas en solution, implique de considérer l'impédance de Warburg $Z_{d_{red}}$.

Le circuit électrique équivalent à l'ensemble du système expérimental est schématisé sur la Figure IV-4.

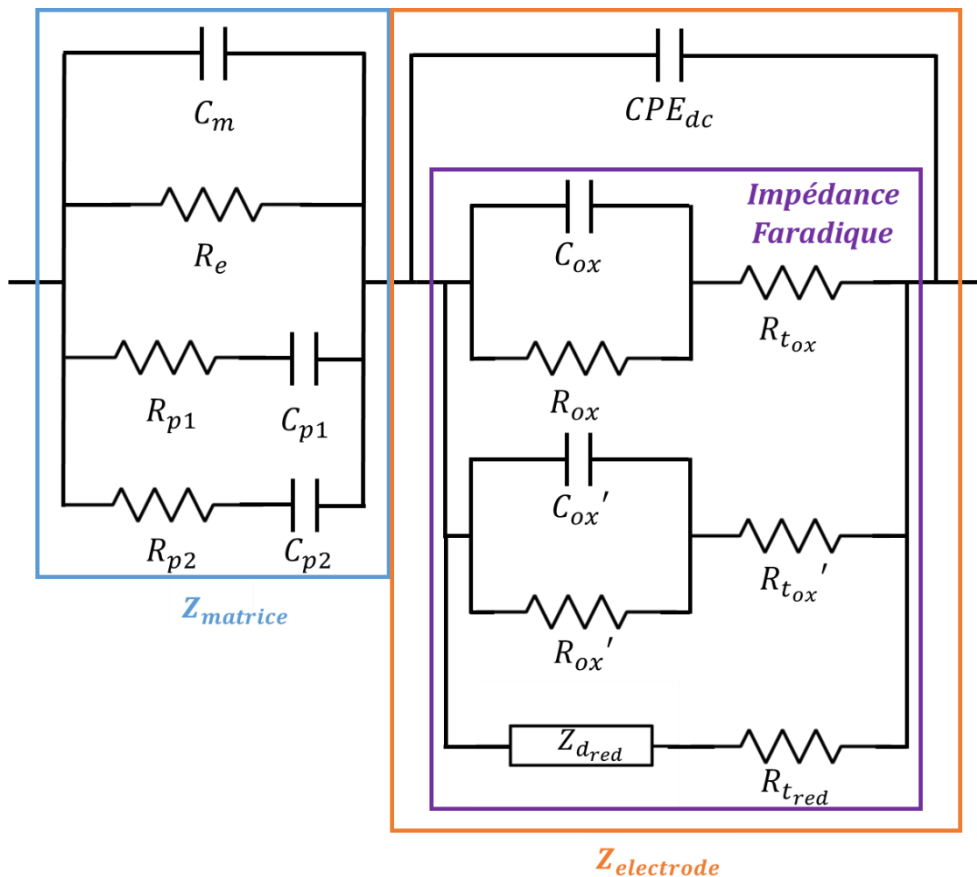


Figure IV-4 : circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique enregistrés sur électrode de travail en Alliage Al/Mg dans un mortier MKP.

Comme détaillé dans le §1.1.1, le circuit comprend la contribution du milieu de corrosion, ici le mortier MKP. L'élément à phase constante (CPE_{dc}) modélise la double-couche de charges à l'électrode. L'impédance faradique est composée de 3 branches avec 8 éléments électriques dont les expressions en

fonction des paramètres cinétiques du mécanisme réactionnel ont déjà été rappelées au Tableau III-10. L'impédance de Warburg correspondante à l'étape de diffusion de l'eau a pour expression :

$$Z_{d_{red}} = R_{t_{red}} k_{red} \frac{th\left(\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \delta\right)}{(j\omega D)^{\frac{1}{2}}} \quad (Eq. IV. 7)$$

avec D le coefficient de diffusion de l'eau dans la matrice cimentaire ($cm^2 \cdot s^{-1}$) et δ (cm) l'épaisseur de la couche limite de diffusion.

Les constatations effectuées lors de l'étude en solution concernant la simplification du circuit électrique équivalent sont également observées en matrice cimentaire :

- les capacités C_{ox} et C_{ox}' n'influent pas sur la valeur de l'impédance dans la gamme de fréquences étudiée, car elles sont négligeables devant la capacité de double-couche,
- les résistances R_{ox} et R_{ox}' des couches d'oxydes sont très grandes devant celles de transfert de charge, car l'oxyde solide est peu conducteur,

Concernant la diffusion de l'eau en matrice cimentaire, l'impédance de Warburg est caractérisée par une droite à basse fréquence, avec une pente à 45° sur le diagramme de Nyquist (liée à $\omega^{1/2}$). Or, aucun des spectres d'impédance pour l'aluminium pur et les alliages Al/Mg ne montre de contribution visible de la diffusion de l'eau. De plus, les paramètres de diffusion (D , δ) peuvent être variés sur une large gamme de valeurs sans aucune influence sur le spectre modélisé. Ainsi, la diffusion de l'eau ne semble pas limitante dans le cas de l'Al pur et des alliages Al/Mg et peut être négligée.

In fine, l'impédance faradique Z_f est approximativement égale à la résistance de transfert de charge associée à la réduction de l'eau.

$$Z_f = R_f \sim R_{t_{red}} \quad (Eq. IV. 8)$$

Les spectres d'impédance expérimentaux sont modélisés à l'aide du circuit électrique équivalent, afin d'obtenir la valeur de la résistance faradique. Le courant de corrosion et le volume de dihydrogène équivalent sont calculés par les expressions démontrées au Chapitre III 2.4.5 (équations III.13 et III.16).

3.4 Caractérisation des échantillons corrodés

Un échantillon d'aluminium coulé dans le mortier MKP a été analysé au MEB après 2 ans d'évolution. Le bloc cimentaire est découpé à la scie circulaire et sous eau afin d'obtenir un échantillon de mortier de taille 4 cm×3 cm et d'épaisseur 1 cm, contenant plusieurs morceaux des pièces d'aluminium initialement enrobées. L'échantillon est ensuite rincé abondamment à l'isopropanol, avant d'être séché sous vide (30 mbar pendant 15 minutes). L'échantillon est conservé sous atmosphère contrôlée (humidité relative 20% maintenue par une solution saturée d'acétate de potassium, température 23 ± 2 °C) dans une enceinte étanche.

La section de l'échantillon est ensuite préparée par enrobage dans une résine époxy (résine à froid IP Presi, avec 10%_{mas} de durcisseur) et polissage à l'aide d'une polisseuse Presi Mecatech 300SPC. Le polissage est réalisé à l'aide d'abrasif en carbure de silicium jusqu'au grade P2400, puis à l'aide de

suspensions diamantées jusqu'au grade $\frac{1}{4}$ μm . Enfin, la surface de l'échantillon est métallisée au carbone avant imagerie.

Le microscope électronique à balayage utilisé au cours de ce travail est un ZEISS MERLIN, dont l'intensité du courant de sonde est de 800 pA et la tension d'accélération est de 15 kV. La distance de travail est de 7,9 mm. L'analyse EDX est réalisée avec un détecteur Octane super A (1 point pour 0,1 μm) : la résolution des profils EDX est donc de 100 nm.

4 Modélisation des spectres d'impédance électrochimique et étude de la matrice cimentaire

Les spectres d'impédance de l'aluminium pur, des alliages Al/Mg et du magnésium pur dans le mortier MKP sont acquis ; les spectres sont modélisés par le circuit électrique équivalent proposé. Dans un premier temps, la contribution de la matrice est analysée.

4.1 Modélisation des spectres d'impédance

4.1.1 Aluminium pur et alliages Al/Mg

Les Figure IV-5 et Figure IV-6 présentent les spectres d'impédance expérimentaux et modélisés de l'aluminium pur et de l'alliage AG4,5 dans le mortier MKP. Les spectres des alliages AG2, AG3 et AG4 sont présentés en Annexe 11 (Figures A11.1, 2 et 3). L'échantillonnage temporel des mesures est le suivant : 1 mesure par jour jusqu'à 7 jours (hormis le week-end), puis une mesure par semaine jusqu'à 28 jours, puis une mesure par mois. Tous les spectres acquis ne sont pas présentés pour préserver la lisibilité des graphiques.

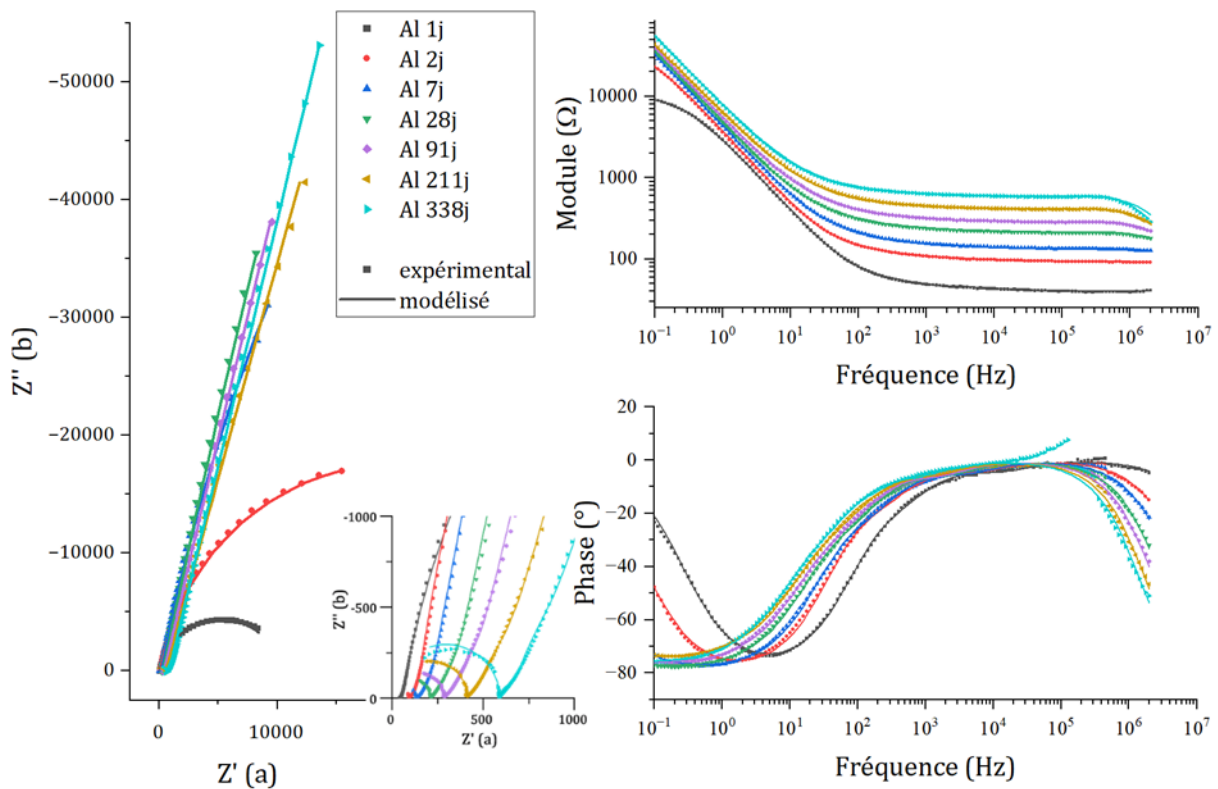


Figure IV-5 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés de l'aluminium pur enrobé dans un mortier MKP, à l'OCP avec une amplitude de 10 mV.

Les spectres calculés modélisent de manière correcte les données expérimentales, comme il peut être observé sur l'ensemble de la gamme de fréquence sur les diagrammes de Nyquist et Bode. Une exception est cependant observée à haute fréquence (vers 10^5 Hz) et long terme (échéances au-delà de 300 jours). Un saut de phase brusque est visible sur le diagramme de Bode en phase (courbe bleu clair, 338 jours) tandis que sur le zoom du diagramme de Nyquist aux faibles impédances, il apparaît que la courbure liée à la capacité des hydrates C_m de la matrice cimentaire n'est plus régulière. Ce phénomène pourrait être expliqué de deux manières :

- le saut de phase brusque observé et sa persistance dans le temps et sur tous les échantillons indiquent une perturbation de la mesure, soit liée au potentiostat utilisé, soit à un mauvais contact électrique dans la cellule expérimentale.
- la forme de l'impédance sur le diagramme de Nyquist aux hautes fréquences pourrait indiquer la nécessité de ne plus considérer C_m la capacité des hydrates cimentaires comme une capacité pure, mais plutôt comme CPE (élément à phase constante) ; cela pourrait être lié à une modification de l'interface de contact aux longues échéances de l'hydratation.

Les paramètres électriques de modélisation sont donnés en Annexe 12 (Tableaux A12.1-A12.5).

Deux évolutions principales sont observées qualitativement sur les spectres d'impédance : d'une part, aux hautes fréquences, la contribution de la matrice cimentaire évolue au fur et à mesure de l'hydratation du ciment ; d'autre part, aux basses fréquences, l'impédance augmente avec le temps et la forme du diagramme de Nyquist se rapproche d'une droite verticale, indiquant un fort ralentissement de la corrosion.

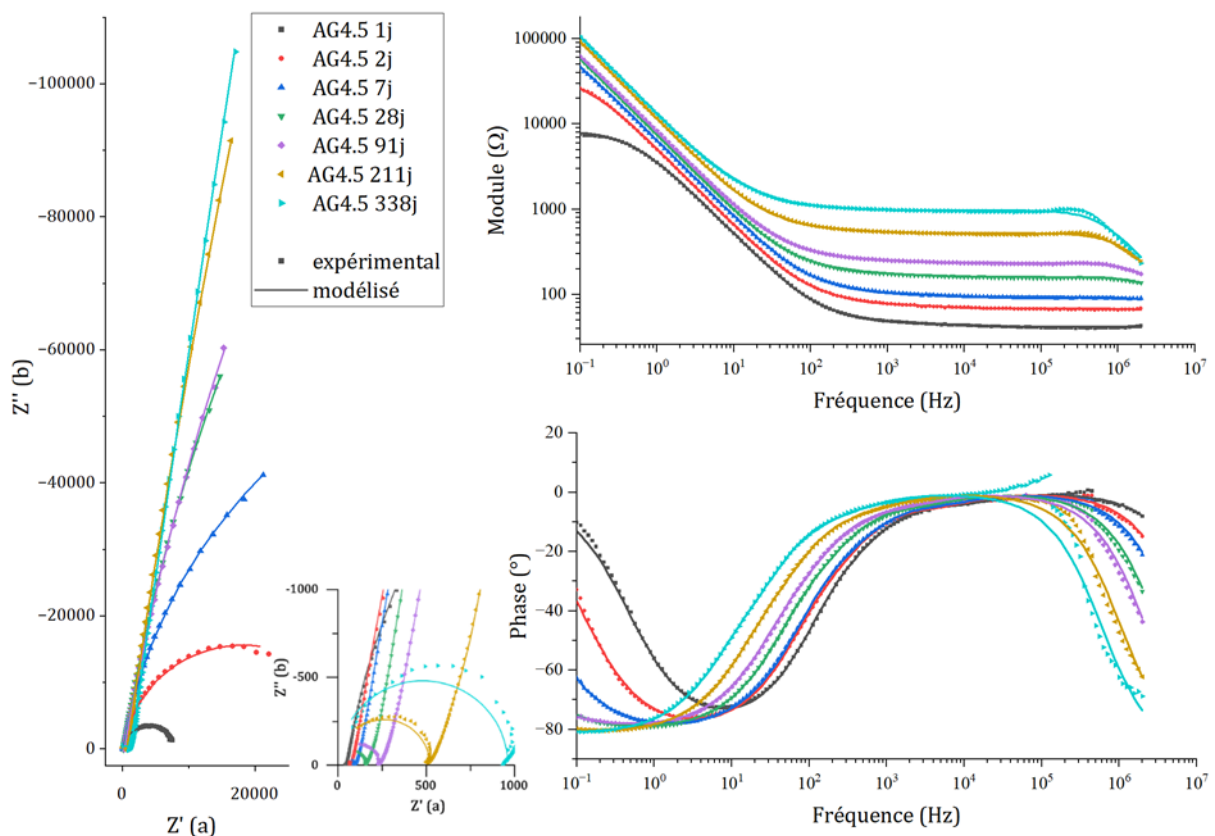


Figure IV-6 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés de l'alliage Al/Mg 4,5%_{mas} enrobé dans un mortier MKP, à l'OCP avec une amplitude de 10 mV.

4.1.2 Magnésium pur

Les spectres d'impédance expérimentaux et modélisés du magnésium pur sont présentés sur la Figure IV-7, tandis que les paramètres électriques équivalents sont donnés en Annexe 12 (Tableau A12.6). Le même échantillonnage temporel que celui pour Al et Al/Mg est utilisé initialement.

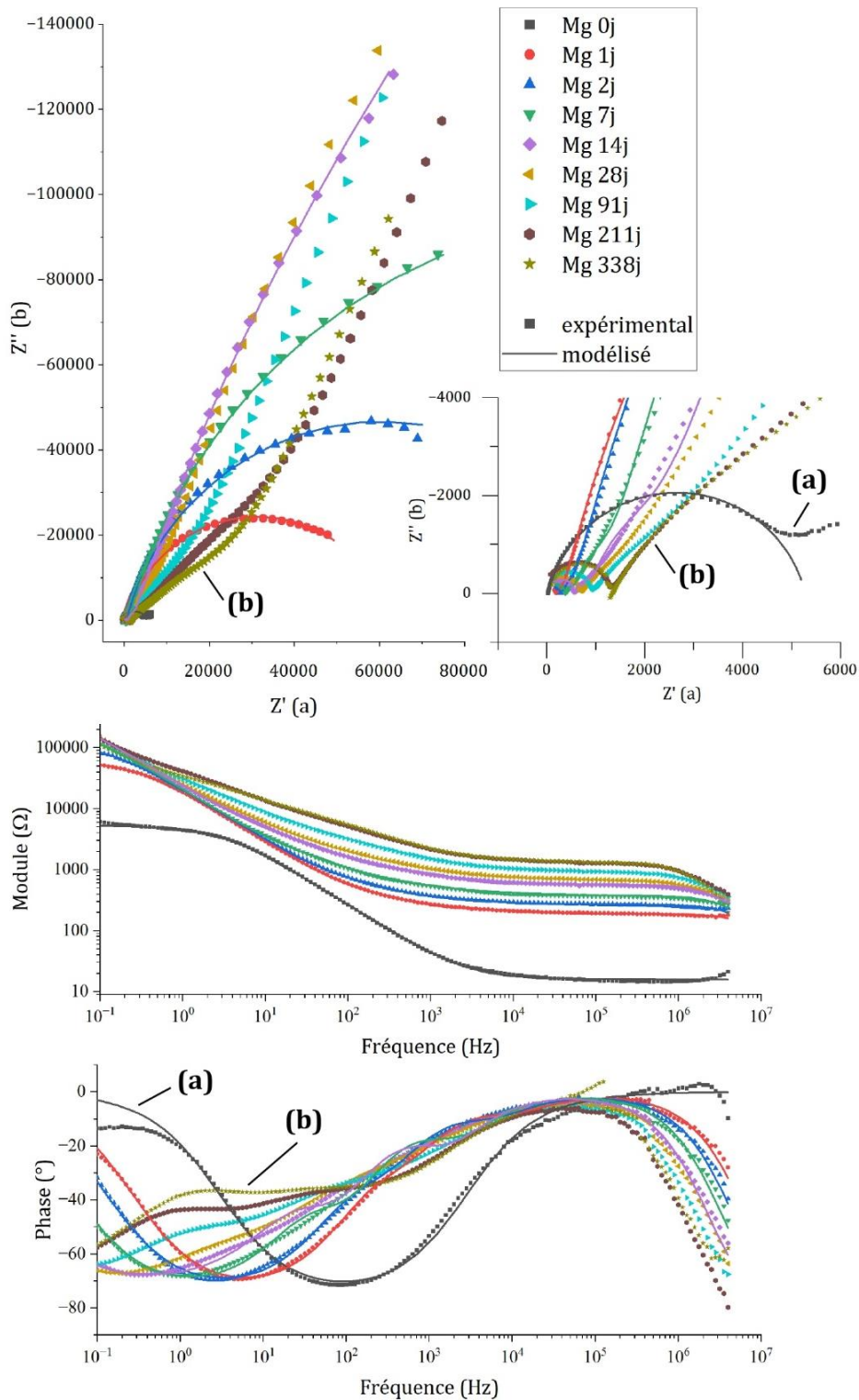


Figure IV-7 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (de 0 à 14 j) du magnésium pur enrobé dans un mortier MKP. (a) et (b) : phénomènes non modélisés par le circuit équivalent proposé.

La forme des spectres d'impédance est différente de celle observée pour l'aluminium et ses alliages.

- 1) A longue échéance et aux fréquences intermédiaires (vers 10^1 Hz, notée (b) sur la Figure IV-7), le spectre d'impédance de Mg présente toujours une allure modifiée par rapport à celle des

spectres relatifs à Al et Al/Mg. Ce phénomène s'amplifie avec le temps ; un plateau à -40° apparaît sur le diagramme de Bode en phase.

Plusieurs hypothèses peuvent être considérées pour expliquer cette modification vers 10^1 Hz .

- Une limitation de la corrosion par la diffusion de l'eau. L'impédance de Warburg $Z_{d,red}$ se traduirait alors par un plateau à -45° sur le diagramme de Bode en phase qui devrait perdurer sur l'ensemble du domaine des basses fréquences. Or, dans le cas du magnésium, le plateau sur le diagramme de Bode n'est plus observé pour les fréquences inférieures à 10^0 Hz , ce qui tend à invalider l'hypothèse.
- Une évolution de la contribution de la matrice cimentaire : le magnésium étant susceptible d'être fortement corrodé dans le mortier MKP d'après son diagramme E-pH, le dégagement de dihydrogène en résultant pourrait modifier la porosité du matériau. Ce phénomène est surtout susceptible d'intervenir au jeune âge du matériau, lorsque celui-ci n'est pas encore durci. Or la contribution supplémentaire à l'impédance apparaît vers 6-7 jours et se développe ensuite, quand le matériau est déjà dans un état solide, ce qui semble à nouveau en contradiction avec l'hypothèse considérée. Cependant, à ce stade de l'hydratation, il ne peut être exclu que la consommation d'eau par la corrosion provoque une modification de la minéralogie du matériau et un réarrangement structural. La K-struvite $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ est par exemple connue pour se déshydrater facilement en $MgKPO_4 \cdot H_2O$ et le nombre de molécules d'eau dans des phases de type $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ peut varier de 22 (cattiite) à 0 (farringtonite).

- 2) Le 1^{er} spectre acquis après 7 heures d'hydratation (notée (a) sur la Figure IV-8) est en forme de boucle de faible diamètre pour le magnésium, indiquant que la corrosion est importante. Au contraire, pour Al pur et les alliages Al/Mg, les spectres d'impédance ont une forme verticale sur le diagramme de Nyquist dès cette échéance. De plus, dans le cas du magnésium, une contribution non modélisée apparaît aux plus basses fréquences à l'échéance de 7 h. Il semble peu probable qu'elle corresponde à une limitation par la diffusion de l'eau dans la mesure où le diagramme de Bode en phase ne présente pas de plateau vers -45° , mais plutôt vers -15° . Par ailleurs, l'eau n'est encore que peu consommée par l'hydratation du ciment à cette première échéance.

Ces observations sont complétées par une seconde expérience avec un échantillonnage temporel des mesures amélioré aux courtes échéances, la corrosion étant très rapide durant les premiers jours : une mesure par 30 minutes jusqu'à 5 h environ, 1/h jusqu'à 24h, 1 par 6h jusqu'à 3 jours, puis une mesure par jour. Ces spectres d'impédance expérimentaux et modélisés sont présentés Figure IV-8, tandis que les paramètres électriques équivalents sont donnés en Annexe 12 (Tableau A12.7)

Cela confirme que la corrosion est importante aux premières échéances, les spectres ayant une forme de demi-cercle ; l'impédance augmente fortement entre les échéances de 23 et 24 heures (1 jour). Il est nécessaire d'attendre environ 4 jours pour obtenir une forme assez verticale sur le diagramme de Nyquist ; ceci est relativement similaire au cas d'Al pur et des alliages Al/Mg. La contribution non modélisée aux basses fréquences est observable aux échéances entre 6 et 8 heures de prise.

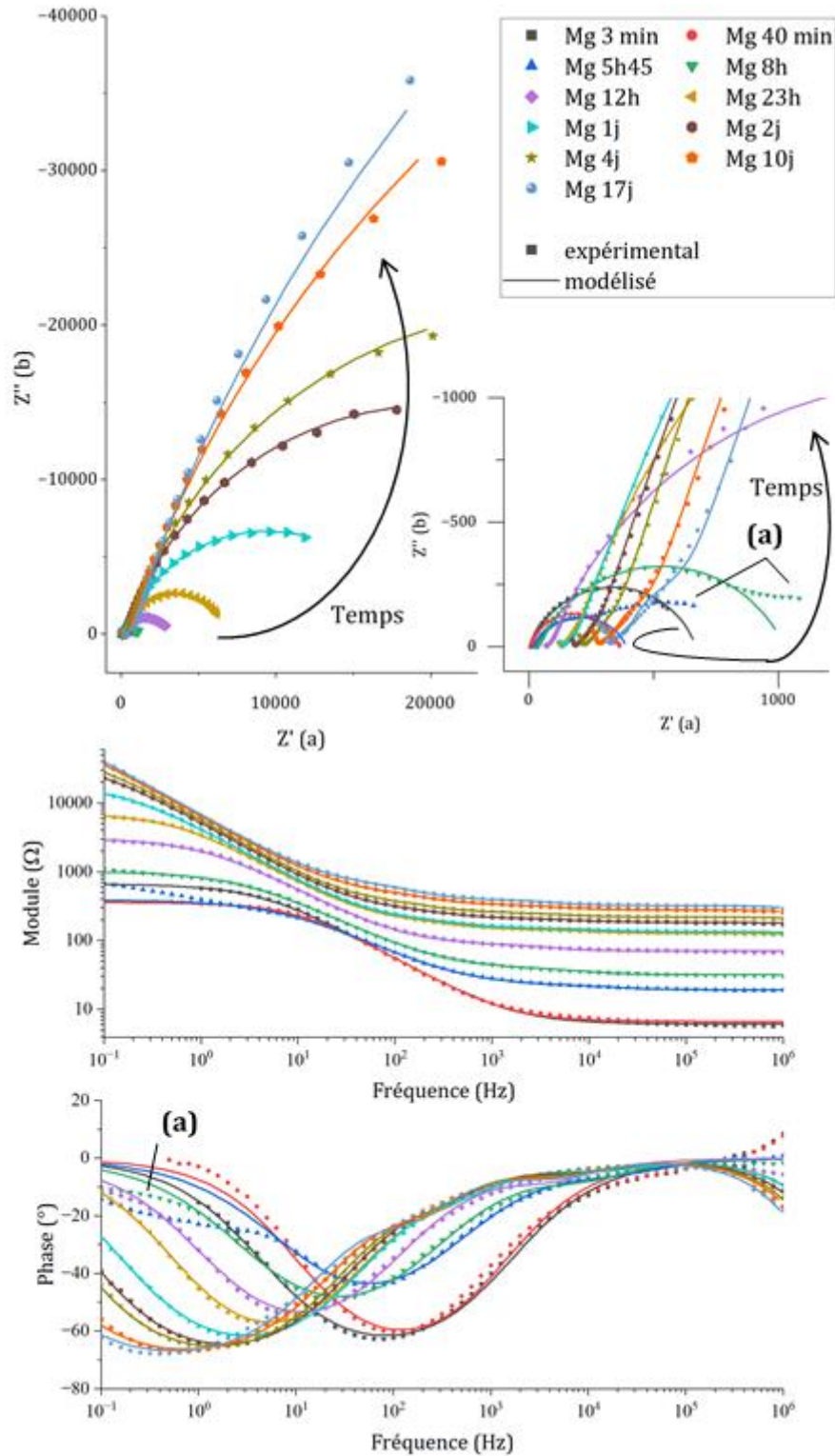


Figure IV-8 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés du magnésium pur enrobé dans un mortier MKP. (a) : phénomène non modélisé par le circuit équivalent proposé.

Du fait du développement de la matrice cimentaire solide aux courtes échéances, et de l'apparition d'une contribution supplémentaire aux longues échéances, les spectres sont modélisés avec différents circuits électriques équivalents :

- jusqu'à 3 h, le spectre expérimental est modélisé en considérant non pas le milieu comme une matrice cimentaire, mais comme une solution aqueuse ; le circuit électrique équivalent correspondant au milieu est alors une résistance électrolytique pure.
- de 3 h à 13 h, les éléments R_e correspondant à la porosité ouverte et $R_{p1} - C_{p1}$ représentant la porosité non connectée sont utilisés pour modéliser le matériau.
- à partir de 13 h, la capacité C_m des hydrates cimentaires est prise en compte.
- à partir de 16 h après le début de l'hydratation, il est nécessaire de considérer le circuit électrique équivalent complet présenté Figure IV-4 et comportant deux branches de porosité non connectée.
- à partir de 21 jours, il n'est plus possible de modéliser de manière correcte les spectres expérimentaux en utilisant le circuit équivalent proposé.

Les spectres d'impédance de l'aluminium pur et des alliages Al/Mg dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien sont correctement modélisés par le circuit électrique équivalent proposé. A haute fréquence, la contribution de la matrice cimentaire est majoritaire et évolue au cours de l'hydratation du ciment ; à basse fréquence, l'impédance faradique liée à la corrosion augmente avec le temps, indiquant un ralentissement fort de la corrosion.

Les spectres d'impédance mesurés pour le magnésium pur dans la même matrice cimentaire sont modélisés correctement jusqu'à 21 jours d'hydratation avec le même circuit équivalent. A partir de 6-7 jours, une contribution supplémentaire à l'impédance apparaît vers 10^1 Hz, avec un plateau sur le diagramme de Bode en phase autour de -40° . Cette contribution n'est pas modélisée par le circuit électrique équivalent utilisé, qui n'est alors plus adéquat ; la qualité de modélisation se dégrade donc progressivement jusqu'à devenir impossible. La signification physique de cette contribution supplémentaire n'a pas pu être clairement établie.

4.2 Evolution des paramètres électriques de la matrice cimentaire

La matrice cimentaire a une importante contribution à l'impédance du système, qui évolue au cours de l'hydratation du ciment. Il a été constaté que les allures des spectres d'impédance de l'aluminium pur et des alliages Al/Mg sont similaires, tandis que celle des spectres du magnésium est modifiée. La Figure IV-9 présente l'évolution au cours de l'hydratation des paramètres électriques du mortier MKP pour l'aluminium et le magnésium purs. Les paramètres électriques sont normalisés par rapport à la surface de l'électrode, qui est différente pour les deux métaux. Selon les expressions données dans le Tableau IV-2, les résistances, qui sont proportionnelles à $1/S$, sont multipliées par S , tandis que les capacités, qui sont proportionnelles à S , sont divisées par S .

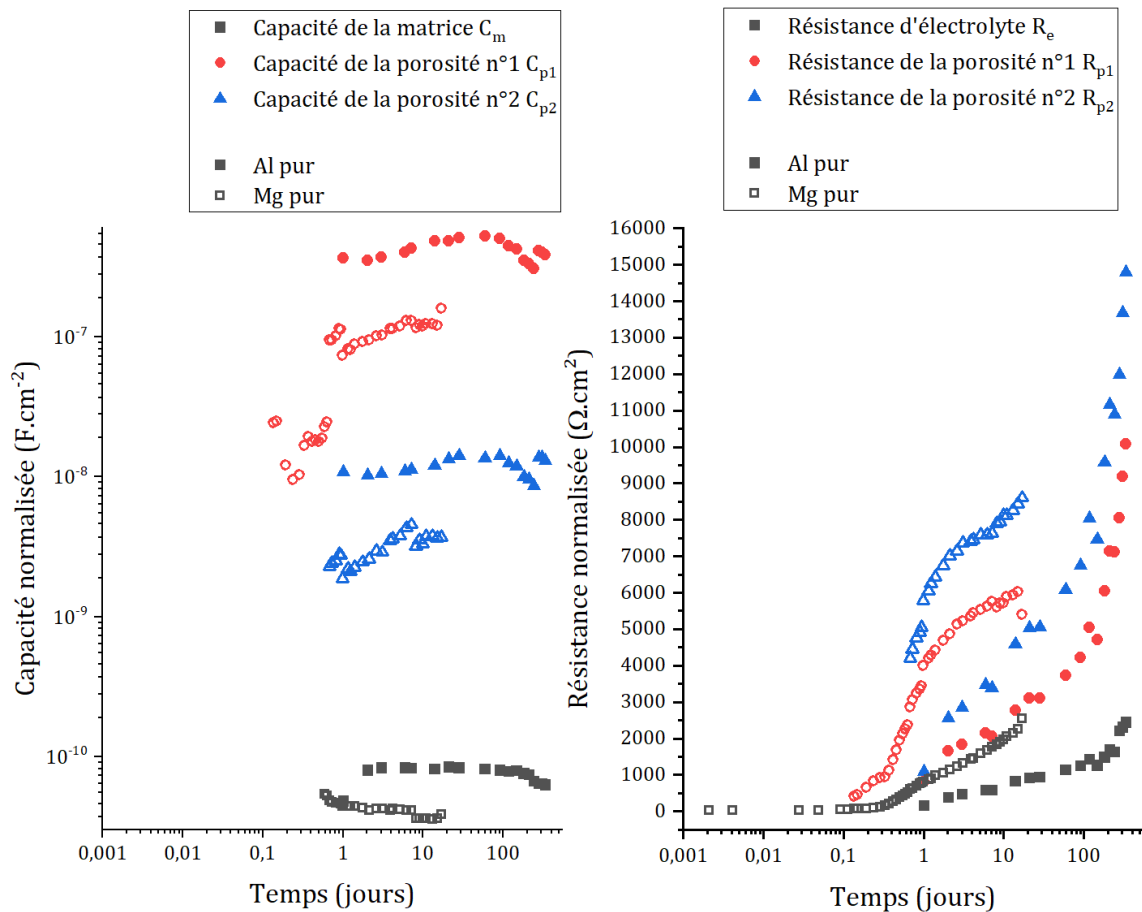


Figure IV-9 : évolution des paramètres représentant la contribution du mortier MKP à l'impédance pour l'aluminium pur (marqueurs pleins) et le magnésium pur (marqueurs vides) (surface des électrodes $S_{Al} = 2,94 \text{ cm}^2$, $S_{Mg} = 4,47 \text{ cm}^2$) : capacités (à gauche) et résistances (à droite). Les paramètres sont normalisés par la surface : $R * S$ et C/S .

Comme détaillé précédemment, trois capacités et trois résistances sont utilisées dans le modèle de la contribution de la matrice cimentaire. Les capacités des différentes branches diffèrent significativement, de près de 2 ordres de grandeur (par exemple dans le cas d'Al pur : $C_m \sim 10^{-10} \text{ F.cm}^{-2} \ll C_{p2} \sim 10^{-8} \text{ F.cm}^{-2} \ll C_{p1} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ F.cm}^{-2}$). Par contre, dans le cas des mesures sur aluminium, elles évoluent peu au cours de l'hydratation du ciment, à partir de 1 j de prise. A l'inverse, les résistances augmentent fortement avec l'échéance d'hydratation (par exemple, de $158 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ après 1 j à $2440 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ après 338 j pour la résistance d'électrolyte). Cette augmentation résulte de la poursuite de l'hydratation, qui consomme de l'eau et affine la porosité par la précipitation d'hydrates cimentaires [179, 180]. De plus, la solution porale est fortement sursaturée par rapport à la K-struvite aux échéances courtes, et évolue ensuite vers l'équilibre thermodynamique. Trois processus peuvent donc contribuer à l'augmentation des résistances :

- (i) la désaturation progressive du réseau poreux à cause de la consommation de l'eau,
- (ii) une diminution de la mobilité des espèces dissoutes dans la solution porale résiduelle du fait de l'affinement de la porosité,

- (iii) une diminution de leurs concentrations en solution par déplacement progressif vers l'équilibre thermodynamique.

Dans le cas d'une électrode en magnésium, le suivi aux très courtes échéances montre que les paramètres électriques, résistances comme capacités, évoluent très rapidement jusqu'à 1j d'hydratation, pendant la structuration et la prise du matériau. En particulier, les paramètres représentant la porosité non connectée (R_{p1} et C_{p1}) augmentent fortement entre 3h et 1j, ce qui pourrait correspondre au développement du réseau poral.

A plus long terme, les capacités évoluent peu après 1 j d'hydratation et sont environ 5 fois plus faibles que celles mesurées sur l'aluminium ; tandis que les résistances augmentent de manière régulière, comme pour l'aluminium, mais sont environ 2 à 3 fois plus élevées.

Les trois capacités électriques représentant la contribution de la matrice cimentaire à l'impédance sont significativement différentes d'environ 2 ordres de grandeur. Elles évoluent peu au cours de l'hydratation, à l'inverse des trois résistances considérées, qui augmentent fortement pour les spectres sur l'aluminium : la désaturation du réseau poreux, la diminution des concentrations et l'affinement de la porosité pourraient provoquer cette augmentation.

Pour les spectres mesurés sur le magnésium pur, la contribution de la matrice cimentaire évolue très rapidement durant la structuration du matériau, jusqu'à 1j d'hydratation. Au-delà, les évolutions observées sont similaires à celles pour l'aluminium, mais les résistances sont environ 2-3 fois plus élevées quand les capacités sont, elles, 5 fois plus faibles.

4.3 Fréquences caractéristiques de la conduction en matrice cimentaire

Les voies de conduction discontinues à travers la porosité fermée de la matrice cimentaire sont modélisées électriquement par une capacité et une résistance en série. Ceci peut être considéré, en première approche, comme un filtre $R - C$ passe-haut laissant passer les signaux ayant des fréquences supérieures à la fréquence caractéristique du filtre [188]. Par analogie, il est aussi possible de définir une fréquence caractéristique pour la conduction continue à travers la matrice (éléments $R_e // C_m$). Les fréquences caractéristiques pour les différentes voies de conduction sont calculées par les équations suivantes :

$$f_{c/Matrice} = \frac{1}{2\pi * R_e * C_m} \quad (Eq. IV. 9)$$

$$f_{c/Porosité\ n^{\circ}1} = \frac{1}{2\pi * R_{p1} * C_{p1}} \quad (Eq. IV. 10)$$

$$f_{c/Porosité\ n^{\circ}2} = \frac{1}{2\pi * R_{p2} * C_{p2}} \quad (Eq. IV. 11)$$

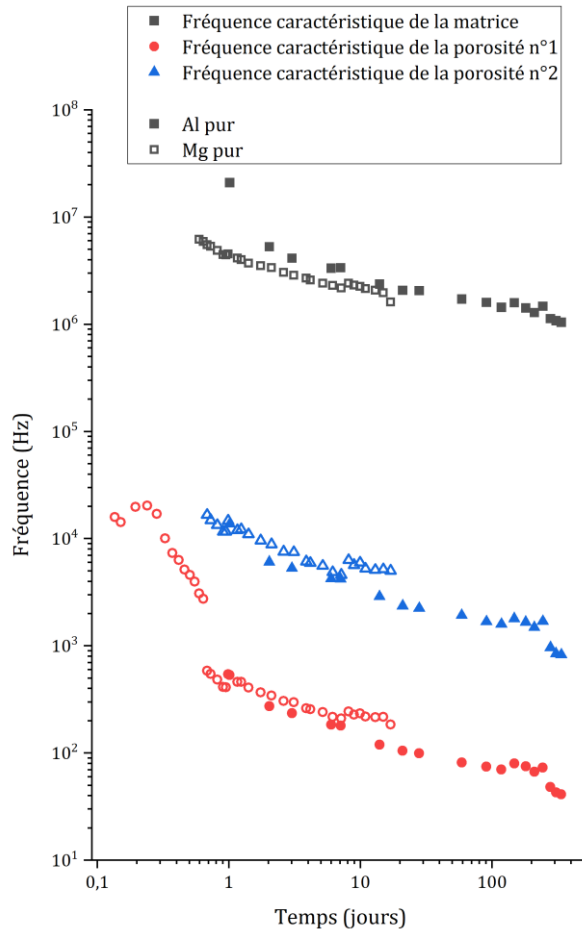


Figure IV-10 : évolution des fréquences caractéristiques des voies de conduction dans le mortier MKP.

Les fréquences caractéristiques décroissent avec l'échéance d'hydratation (Figure IV-10), ce qui résulte principalement de l'augmentation des résistances.

Chaque branche du circuit électrique de la matrice cimentaire a une fréquence caractéristique significativement différente, ce qui signifie que sa contribution à l'impédance est spécifique et restreinte sur un domaine de fréquences donné :

- à très haute fréquence ($10^6 - 10^7$ Hz) pour les paramètres de la matrice (R_e et C_m),
- à fréquence intermédiaire ($10^2 - 10^4$ Hz) les paramètres de porosité fermée.

Par conséquent, aux basses fréquences (en-dessous de 10^1 Hz), la contribution de la matrice cimentaire à l'impédance devient faible, voire négligeable, et les spectres d'impédance fournissent alors principalement des informations sur la résistance faradique. A cause de la diminution progressive des fréquences caractéristiques de la matrice cimentaire, il est nécessaire de mesurer l'impédance à très basse fréquence (10^{-1} Hz) pour évaluer correctement l'impédance faradique. La plage de fréquences doit même être étendue jusqu'à 10^{-2} Hz pour les échéances supérieures à 1 an.

Par ailleurs, les deux branches de conduction discontinuée à travers la porosité fermée ont des fréquences caractéristiques différentes d'environ un ordre de grandeur, ce qui justifie la nécessité de considérer ces deux voies de conduction distinctement pour modéliser correctement l'impédance dans ces fréquences intermédiaires.

Aux échéances inférieures à 1 jour, les mesures réalisées sur Mg permettent d'observer une diminution rapide de la fréquence caractéristique de la porosité non connectée n°1, correspondant à la structuration du matériau et au développement du réseau poral. Ensuite, les fréquences caractéristiques de la contribution de la matrice cimentaire mesurées sur Al et Mg sont très proches.

Une approche électronique du circuit équivalent à la matrice cimentaire permet de considérer les trois branches de conduction comme trois filtres passe-haut possédant une fréquence caractéristique. Ces trois fréquences caractéristiques sont significativement différentes, d'environ un ordre de grandeur, ce qui justifie la considération des différentes voies de conduction à travers la matrice. Elles décroissent au cours de l'hydratation jusqu'à atteindre 10^2 Hz pour la fréquence plus basse. Ce résultat montre qu'en-dessous de 10^1 Hz, l'impédance faradique est majoritaire sur les spectres et permet de modéliser le processus de corrosion.

4.4 Interprétation de la contribution électrique de la matrice

Dans le § 2.1, le modèle microstructural de la matrice cimentaire a été présenté ; les 6 paramètres électriques représentant la contribution de la matrice cimentaire à l'impédance ont été exprimés en fonction de 8 paramètres microstructuraux (voir Tableau IV-2). Certains de ces paramètres microstructuraux peuvent être considérés comme indépendants de l'échéance d'hydratation, dans le cas où l'assemblage minéralogique est le même tout au long de l'hydratation, en particulier ceux liés aux propriétés de la phase solide cimentaire : ρ_m la résistivité des hydrates cimentaires et ϵ_r leur permittivité relative.

La permittivité relative d'une pâte de ciment Portland est estimée à 40 par Keddani *et al* [105, 182] pour un échantillon à une humidité relative ambiante proche de 50%. Chauhan *et al* [189] indiquent une valeur proche pour de la struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), autour de 55. Concernant la résistivité des hydrates, ceux-ci ont un caractère isolant, donc leur résistivité est élevée. Dans le cas de quartz et de calcite [190], des valeurs de l'ordre de $10^7 \Omega \cdot cm$ ont été mesurées. Il est donc considéré dans cette étude pour le mortier MKP $\epsilon_r = 55$, $\rho_m = 10^7 \Omega \cdot cm$. Enfin, il est également possible de considérer en première approche d'après Song *et al* [105] que $L/d_1 \sim L/d_2 \sim 100$, même si cela dépend des caractéristiques de la porosité de la matrice. Les dimensions du bloc de mortier cimentaire sont également connues : $L = 2$ cm et $S \sim 3$ cm².

A partir de l'expression de la capacité C_m des hydrates il est alors possible de calculer la porosité ϕ de la matrice :

$$\phi = 1 - \frac{C_m * L}{S * \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (Eq. IV. 12)$$

avec $\epsilon_0 = 8,85 * 10^{-14}$ F/cm.

Une application numérique à partir des valeurs de capacité C_m mesurées sur l'électrode d'Al coulée dans le mortier MKP (voir Tableau A2.1) donnent des valeurs de porosité négatives et complètement

incohérentes ($\phi \sim -18$ à -30). A 1 jour d'hydratation et pour obtenir $\phi = 0,15$ soit 15% de porosité, il faudrait considérer $\epsilon_r \sim 1250$. Cela est très élevé pour la permittivité relative de la phase solide, et l'évolution temporelle de la porosité est ensuite également négative, ce qui n'a pas de sens physique.

Il est donc impossible d'exploiter les valeurs des paramètres électriques obtenus dans la configuration expérimentale utilisée pour remonter à des caractéristiques microstructurales de la matrice cimentaire. Un important biais est lié à la cellule électrochimique mise en œuvre, non conçue pour acquérir des paramètres sur la matrice. En particulier, la surface S et la longueur L de mortier cimentaire traversé par les lignes de courant sont mal connues, les lignes de courant n'étant pas strictement rectilignes entre l'électrode de travail et la contre-électrode. De plus, il est envisageable que S et L varient en fonction de l'avancée de l'hydratation et de la structuration du matériau dans les premières échéances.

Il serait nécessaire d'utiliser un dispositif expérimental plus adapté à l'étude de la matrice cimentaire par spectroscopie d'impédance, comportant des électrodes de travail et contre-électrodes planes, séparées par une épaisseur de matrice cimentaire bien établie, comme utilisé par Cantarel *et al* [191] et d'autres auteurs [180, 181].

5 Analyse de la corrosion des alliages Al/Mg dans un mortier MKP

La corrosion de l'aluminium, du magnésium et des alliages Al/Mg est étudiée en matrice cimentaire par différentes techniques analytiques complémentaires. Le suivi du potentiel à circuit ouvert permet d'obtenir des informations qualitatives sur la corrosion, tandis que la chromatographie en phase gazeuse et la spectroscopie d'impédance permettent une mesure quantitative de la vitesse de corrosion. Enfin, les échantillons sont étudiés après corrosion dans le but d'analyser l'interface métal-mortier cimentaire.

5.1 Chromatographie en phase gazeuse

Le dégagement de dihydrogène mesuré par CPG pour les différents métaux et alliages dans le mortier MKP est présenté sur la Figure IV-11. Comme attendu sur la base des diagrammes potentiel-pH (voir Chapitre I 3), le volume cumulé de gaz produit pour le magnésium pur augmente rapidement pour atteindre $2,5 \text{ L/m}^2$ après une semaine, ce qui est presque 10 fois plus élevé que pour l'aluminium pur et les alliages Al/Mg. Cependant, après une semaine, la production de dihydrogène ralentit. La quantité de H_2 produite pour Mg après 600 j correspond à :

- la corrosion de seulement $0,22 \text{ \%}_{\text{mol}}$ du magnésium présent dans l'échantillon de mortier,
- un volume total de gaz H_2 produit de 23 mL dans l'échantillon de 100 mL de mortier (à $P = 1 \text{ atm}, T = 25^\circ\text{C}$),
- un volume d'eau consommée par la réduction proche de $34 \text{ }\mu\text{L}$.

Cela signifie que le fort ralentissement du dégagement de gaz ne résulte pas de l'épuisement du métal Mg mais plutôt de deux processus possibles :

- (i) la consommation de l'eau par la réaction du ciment et les processus de corrosion,
- (ii) la précipitation d'une couche protectrice d'une phase phosphatée telle que la K-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

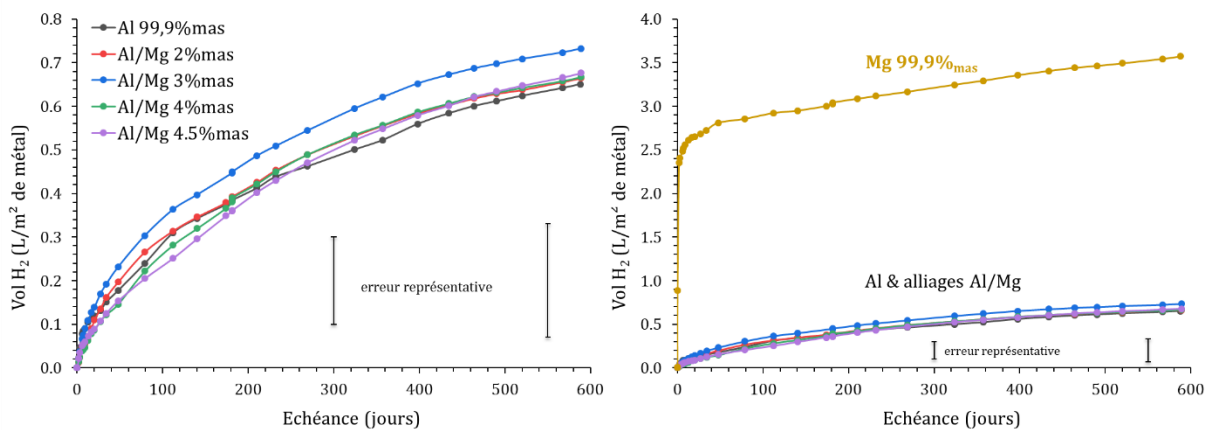


Figure IV-11 : variation de la production de H_2 normalisée mesurée par chromatographie en phase gazeuse pour Al, Mg et des alliages Al/Mg dans le mortier MKP ($P = 1 \text{ atm}, T = 25^\circ\text{C}$).

Concernant le premier processus, le calcul du volume d'eau réduite pour produire ce volume de dihydrogène est très faible ($34 \text{ }\mu\text{L}$), ce qui indique que la corrosion consomme peu d'eau par rapport à

la quantité d'eau libre totale dans la matrice. En effet, d'après les analyses ATG effectuées, il subsiste plusieurs millilitres d'eau libre ($V \sim 9,6 \text{ mL}$) dans la porosité du mortier MKP après 28 j d'hydratation (voir Chapitre II 5.2 pour la méthode de calcul). Cependant, la disponibilité de cette eau pour la corrosion peut être limitée : une fraction de l'eau libre est piégée dans la porosité fermée, et la diffusion de l'eau de la matrice vers l'électrode peut être ralentie par la formation de produits de corrosion.

Par ailleurs, le volume de dihydrogène produit dans l'échantillon (23 mL pour un échantillon de 100 mL de mortier) est largement significatif, et il est vraisemblable que cela entraîne une modification importante de la microstructure du mortier, puisque ce dégagement a principalement lieu au jeune âge, quand le matériau est encore à l'état plastique.

Le volume cumulé de gaz produit se situe entre 0,67 et 0,73 L/m² après 600 j pour l'Al pur et les différents alliages Al/Mg. Il est à noter que l'erreur expérimentale est importante, par exemple de l'ordre de $\pm 0,10 \text{ L/m}^2$ pour l'alliage Al/Mg3 à 600 j. Pour une échéance de temps donnée, les variations observées entre les différents alliages ne sont pas significatives. Par conséquent, le dégagement de H₂ mesuré par CPG ne semble pas être influencé de manière significative par le grade de l'alliage Al/Mg.

A titre de comparaison, le dégagement de gaz lorsque de l'aluminium pur est encapsulé dans une pâte de ciment Portland atteint 40 L/m² en seulement 4 heures [4]. Le ciment MKP semble donc plus adapté que le ciment Portland pour le conditionnement de l'aluminium pur, mais aussi des alliages d'aluminium contenant de faibles quantités de magnésium.

Le magnésium conditionné dans le mortier MKP provoque un dégagement de dihydrogène environ 10 fois plus élevé que celui de l'aluminium et des alliages Al/Mg, ce qui est cohérent avec son diagramme potentiel-pH. Le dégagement de H₂ n'est pas significativement différent pour Al et les alliages Al/Mg. La proportion de magnésium dans l'alliage ne semble donc pas avoir d'influence significative sur les résultats obtenus par CPG.

Le dégagement de H₂ mesuré pour tous les métaux et alliages étudiés augmente rapidement au cours des premiers jours d'hydratation du mortier, puis ralentit et croît ensuite très lentement. Ce ralentissement ne résulte pas d'un épuisement du métal à corroder, même pour le magnésium ; il pourrait être dû à la formation d'une couche protectrice passivante sur le métal ou à une limitation de l'eau disponible du fait de sa consommation par l'hydratation du ciment et la corrosion.

5.2 Suivi du potentiel à circuit ouvert

Le potentiel à circuit ouvert (OCP) des différentes électrodes incorporées dans le mortier MKP a été enregistré en fonction du temps par rapport à une quasi-référence en platine. La relation établie par Bouhier *et al* [35] et donnant le potentiel du fil de Pt par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) en fonction du pH a ensuite été utilisée pour calculer les valeurs d'OCP par rapport à l'ENH :

$$E(\text{Pt vs ENH}) = -0,0515 * \text{pH} + 0,9064 \text{ (en V)} \quad (\text{Eq. IV. 13})$$

Le pH varie de 7,6 à 1 j à 8,0 à 7 j, puis reste pratiquement constant. Dans la Figure IV-12, les valeurs d'OCP sont comparées au potentiel du couple redox H₂O/H₂ ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$) correspondant à la réduction de l'eau et calculé à l'aide de l'équation de Nernst pour les valeurs de pH de la solution interstitielle du mortier MKP en fonction du temps :

$$E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,059 * \text{pH} \quad (\text{Eq. IV. 14})$$

Par conséquent, la zone de corrosion aqueuse importante dans le mortier MKP correspond à des valeurs d'OCP inférieures à $E(H_2O/H_2)$ (zone grise de la Figure IV-12), c'est-à-dire inférieures à $\approx -0,48 V/ENH$.

Quel que soit le métal étudié, l'évolution principale de l'OCP est observée au cours des premiers jours d'immersion dans le mortier. Initialement (à 1 j), tous les potentiels sont inférieurs au potentiel de réduction de l'eau, indiquant la formation de H_2 , ce qui est cohérent avec les mesures de CPG. Ensuite, l'OCP augmente rapidement. Dans le cas du magnésium, il tend à avoir une valeur constante, proche de $-0,8 V/ENH$ mais toujours inférieure à $E(H_2O/H_2)$, et correspond donc à un potentiel de corrosion, comme attendu [3]. Cependant, la grande différence entre le potentiel standard de Mg ($-2,5 V/ENH$) et le potentiel de corrosion indique une certaine passivation de l'électrode, probablement due à la précipitation d'une phase de phosphate de magnésium à l'interface. Cela correspond bien à la diminution de la production de H_2 observée expérimentalement en CPG (§ 5.1).

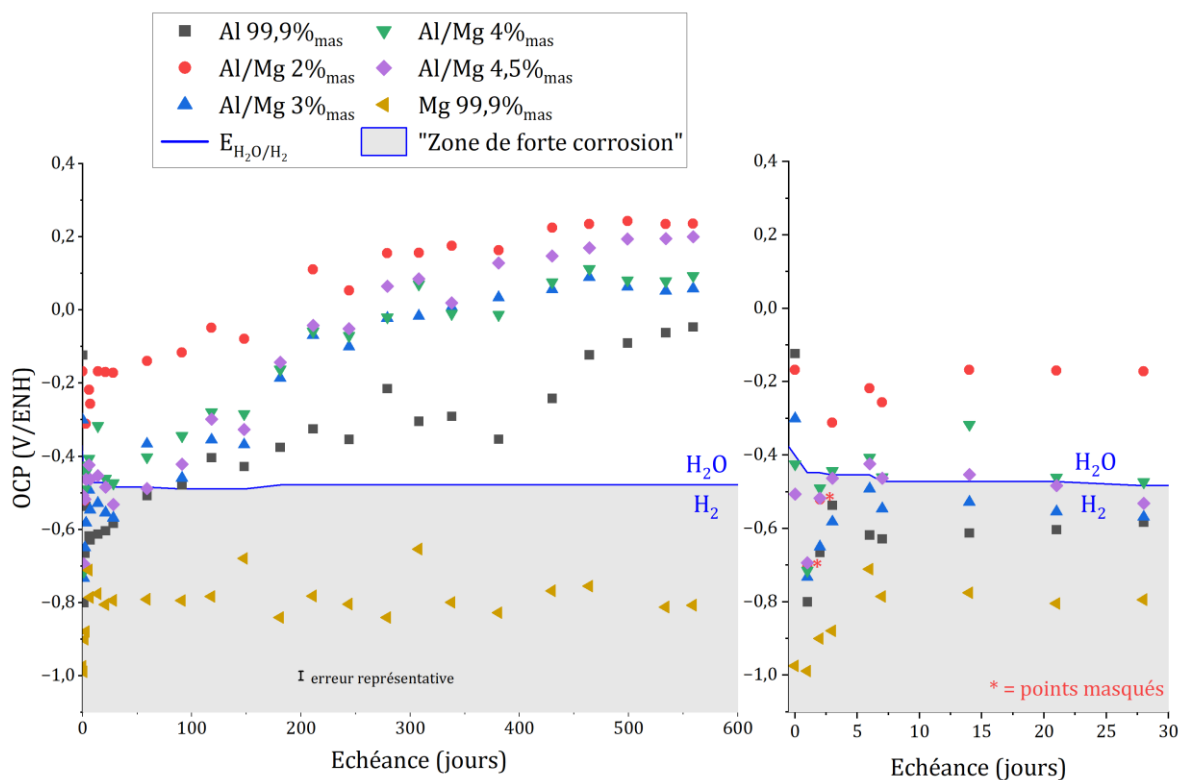


Figure IV-12 : variation du potentiel à circuit ouvert (OCP) mesuré sur des électrodes en Al, Mg et différents alliages Al/Mg par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) en fonction de l'échéance d'hydratation du mortier MKP.

Les valeurs d'OCP de l'aluminium et des alliages Al/Mg dépassent le potentiel de réduction de l'eau après un certain temps (au plus tard 91 j). Dans ce cas, la formation d'une couche protectrice à l'interface métal/matrice conduit au comportement d'une électrode "inerte". Les valeurs d'OCP ne peuvent plus être considérées comme des potentiels de corrosion, mais plutôt comme des potentiels d'équilibre contrôlés par des systèmes redox, qui peuvent différer pour l'aluminium et les alliages Al-Mg étant donné l'écart entre les valeurs enregistrées (jusqu'à environ 400 mV entre les différents métaux).

Le potentiel OCP de l'électrode de magnésium dans le mortier MKP reste inférieur au potentiel de réduction de l'eau quelle que soit l'échéance de mesure ; il y a donc corrosion du magnésium, mais ce potentiel de corrosion reste supérieur au potentiel standard de Mg, ce qui pourrait indiquer une passivation partielle du métal.

Dans le cas de l'aluminium pur et des alliages Al/Mg, le potentiel OCP est initialement dans la zone de forte corrosion, mais augmente jusqu'à être représentatif d'une électrode « inerte ». Ceci est cohérent avec le ralentissement du dégagement de H_2 mesuré par CPG.

5.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

5.3.1 Evolution qualitative des spectres d'impédance

Les spectres d'impédance acquis à l'échéance de 6 j sur l'aluminium, le magnésium et les différents alliages Al/Mg enrobés dans le mortier MKP sont présentés sur la Figure IV–13. L'impédance Z étant inversement proportionnelle à la surface de l'électrode S , tant pour la contribution de la matrice (voir § 2.1) que celle due à la corrosion (voir § 3.3.3), l'impédance normalisée $Z \times S$ est tracée sur les diagrammes de Nyquist et de Bode afin de comparer les données obtenues avec des électrodes ayant des surfaces différentes.

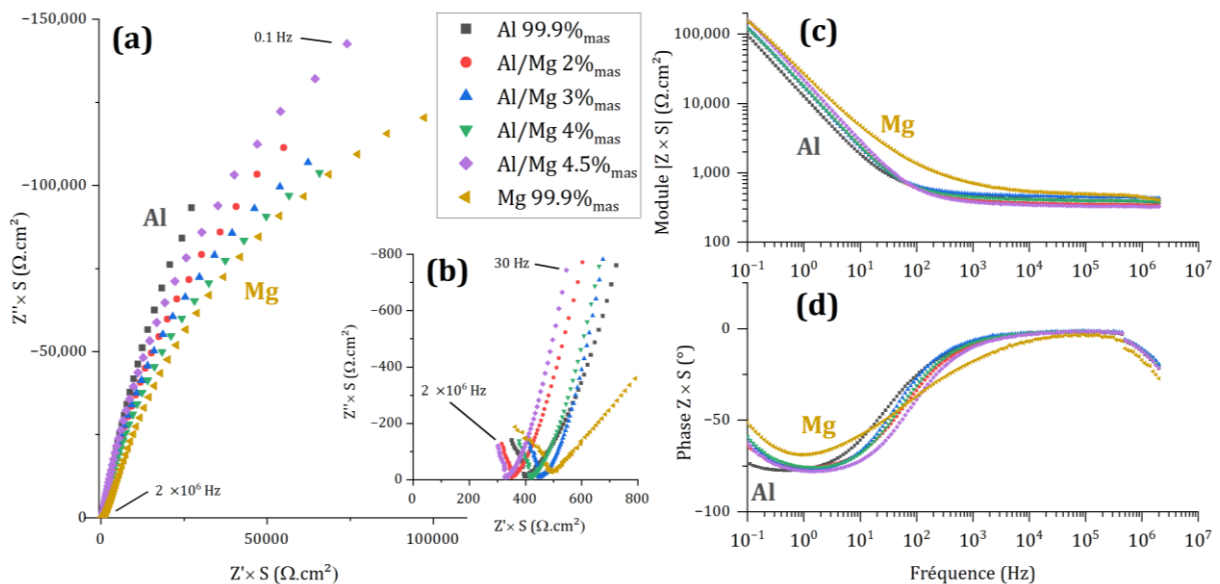


Figure IV–13 : spectres d'impédance électrochimique d'Al, Mg et des alliages Al/Mg enrobés dans le mortier MKP après 6 jours d'hydratation à 20 °C. (a) Diagrammes de Nyquist – (b) Zoom sur les diagrammes de Nyquist à haute fréquence – (c, d) Diagrammes de Bode en module et phase.

Les faibles valeurs d'impédance, mesurées aux fréquences élevées (Figure IV–13), résultent principalement de la contribution du mortier cimentaire. Cette contribution est peu développée à 6 j d'hydratation. Au contraire, les valeurs d'impédance élevées mesurées à basse fréquence sont liées au processus de corrosion. Les diagrammes de Nyquist à basses fréquences peuvent être analysés qualitativement comme suit : plus la courbe est verticale, moins le métal est corrodé. Par conséquent, après 6 jours d'hydratation, la corrosion d'Al est plus faible que celle de Mg dans le mortier MKP, comme le prévoient les diagrammes E-pH et conformément aux valeurs d'OCP. La réactivité des alliages Al/Mg est intermédiaire entre celle de l'Al et du Mg : les alliages sont plus corrodés qu'Al mais

moins que Mg si l'on considère les courbes des spectres SIE. Ceci suggère que la couche passivante sur les alliages Al/Mg est moins protectrice que celle sur l'Al pur.

Le spectre enregistré pour le magnésium pur est légèrement différent, avec une modification à la fois de la phase et du module aux fréquences intermédiaires, vers $10^1 - 10^4$ Hz. Ceci mène aux échéances plus longues à l'apparition d'un plateau à -40° sur le diagramme de Bode en phase (voir § 4.1.2). Cette forme est également observée sur le spectre (non montré ici) enregistré avec une électrode de travail inerte en Pt dans un échantillon de mortier contenant du magnésium métallique, ce qui signifie qu'elle est probablement due à un changement dans les propriétés du mortier MKP, peut-être en raison de la forte corrosion du Mg.

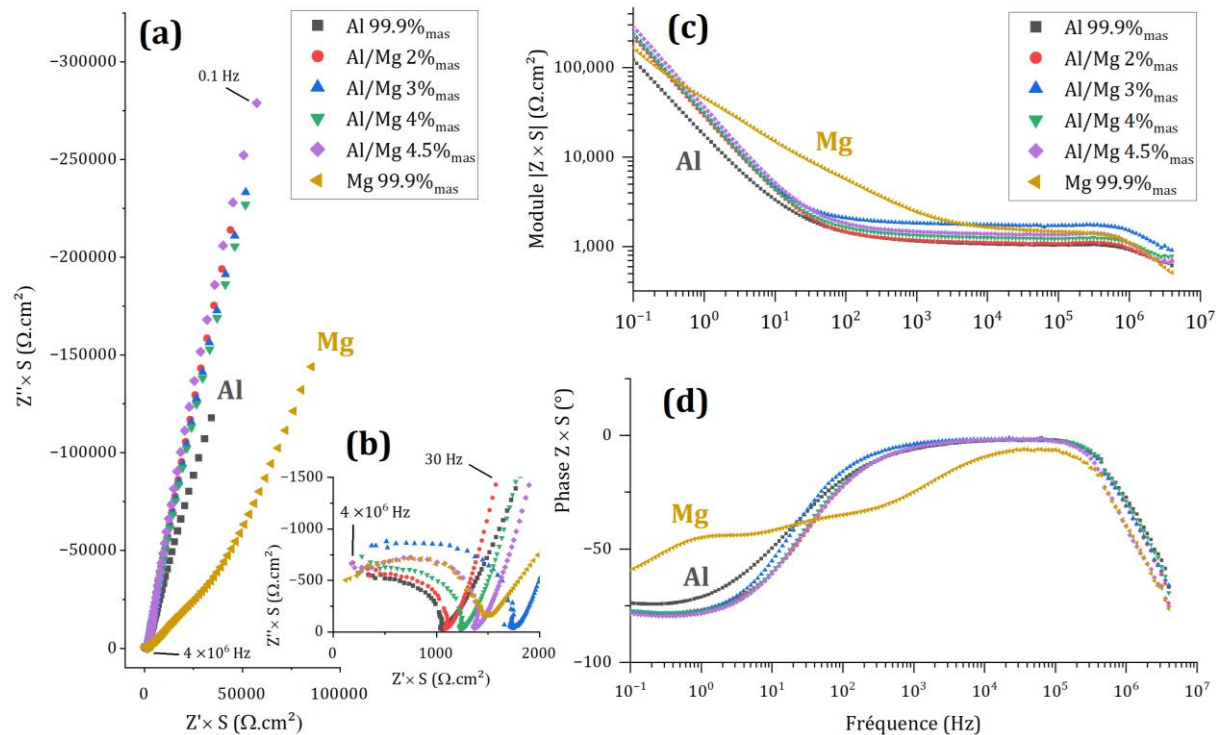


Figure IV-14 : spectres d'impédance électrochimique d'Al, Mg et des alliages Al/Mg enrobés dans le mortier MKP après 6 mois d'hydratation à 20 °C. (a) Diagrammes de Nyquist — (b) Zoom sur les diagrammes de Nyquist à haute fréquence — (c, d) Diagrammes de Bode en module et phase.

La Figure IV-14 présente les spectres mesurés après 6 mois d'hydratation de la matrice cimentaire. Avec le temps, les différences entre échantillons s'accroissent. Les quatre alliages Al/Mg étudiés présentent des spectres très similaires, qui sont les plus verticaux sur le diagramme de Nyquist, donc qualitativement ceux ayant un taux de corrosion le plus faible à ce stade de l'hydratation. L'aluminium a une impédance légèrement inférieure, mais la forme des différents diagrammes est très similaire à celle des alliages. Enfin, le spectre d'impédance du magnésium est significativement différent, principalement aux fréquences intermédiaires ($10^0 - 10^4$ Hz) : l'apparition d'une nouvelle contribution à l'impédance a déjà été discutée au § 4.1.2.

5.3.2 Analyse quantitative des spectres d'impédance électrochimique

- Courant de corrosion

La Figure IV–15 compare l'évolution du courant de corrosion obtenu pour les différents métaux et alliages. Dans tous les cas, le courant de corrosion diminue rapidement au cours du premier mois de réaction d'au moins deux ordres de grandeur (de $\sim 2 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ à 1 j à $\sim 5 \times 10^{-4} \text{ A/m}^2$ ou moins à 28 j). Cette baisse peut résulter de la passivation du métal mais aussi du manque d'eau disponible pour le processus de corrosion dans le mortier MKP, puisque l'eau est progressivement consommée par la réaction du ciment, comme mentionné précédemment. Après 340 jours, le courant de corrosion est inférieur à $50 \mu\text{A/m}^2$ pour Al et les alliages, ce qui indique une corrosion très faible. Il convient de noter que l'incertitude associée à des valeurs de courant aussi faibles est assez élevée (près de 30 %). Comparativement, le courant de corrosion de l'aluminium pur encapsulé dans une pâte de ciment Portland diminue à $\sim 10^{-1} \text{ A/m}^2$ après 200 j [45], et dépasse donc de trois ordres de grandeur la valeur mesurée pour l'aluminium pur dans le mortier MKP ($\sim 2 \times 10^{-5} \text{ A/m}^2$) (Figure IV–15). Ce résultat confirme à nouveau l'intérêt du mortier MKP pour le conditionnement du métal Al.

L'analyse quantitative des spectres SIE de Mg a été réalisée uniquement jusqu'à 17 jours d'évolution comme expliqué précédemment. Après quelques heures d'évolution seulement, le courant de corrosion est assez élevé ($\sim 0,1 \text{ A/m}^2$), mais il décroît très rapidement de manière similaire au cas de l'aluminium et de ses alliages.

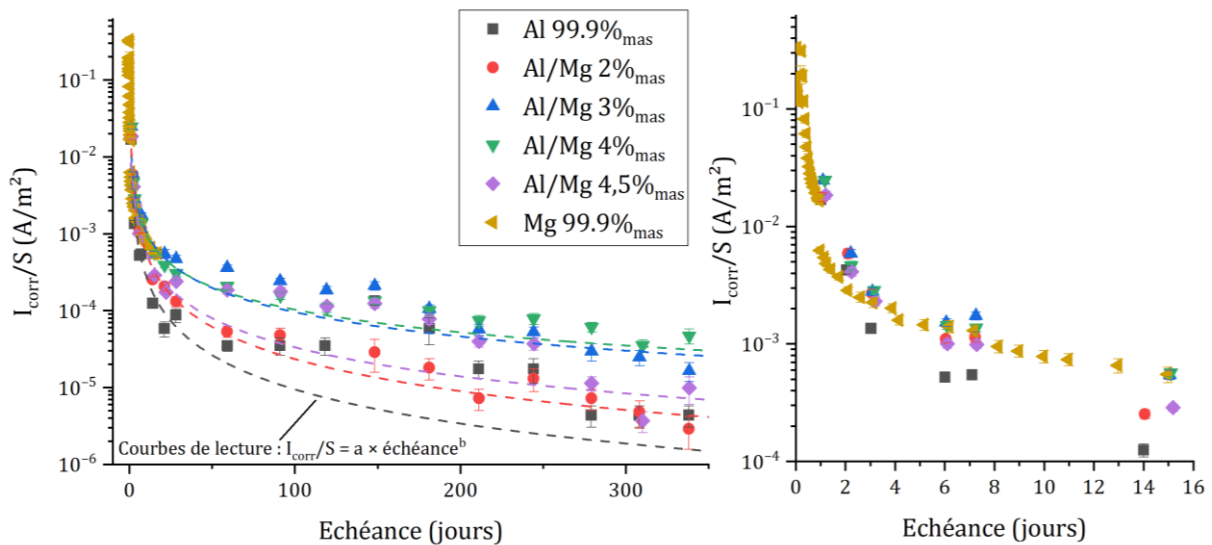


Figure IV–15 : évolution du courant de corrosion I_{corr}/S calculé par modélisation des spectres de SIE pour les différentes électrodes enrobées dans le mortier MKP, normalisé par la surface de l'électrode S .

Le courant de corrosion ne peut pas être simplement corrélé à la teneur en Mg de l'alliage. Aux premiers âges, pour tous les alliages, le courant de corrosion est similaire, alors qu'aux âges plus avancés, des différences de plus d'un ordre de grandeur sont observées. À 340 j, par exemple, les valeurs de courant de corrosion les plus faibles et les plus élevées sont enregistrées pour Al/Mg 2% ($\sim 3 \times 10^{-6} \text{ A/m}^2$) et Al/Mg 4% ($\sim 5 \times 10^{-5} \text{ A/m}^2$), respectivement. Les différences observées d'un alliage à l'autre sont trop importantes pour être simplement expliquées par les incertitudes ($\approx 30\%$) sur la détermination du courant de corrosion.

Les courants de corrosion mesurés à des échéances courtes dans ce travail sont environ 10 fois inférieurs à ceux rapportés par Perona *et al* [91] à partir de mesures de résistance de polarisation ($I_{corr}/S \sim 1 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ et $\sim 2 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ pour l'Al et l'Al/Mg3 après 10 j, respectivement). Les conditions expérimentales différentes de conservation des échantillons de mortier (cellules fermées

hermétiquement dans ce travail, cure sous eau déminéralisée dans [91]), contribuent probablement à expliquer cette divergence. Dans l'étude de Perona *et al.*, le réseau de pores du mortier reste saturé d'eau, ce qui accélère probablement la corrosion du métal et provoque des courants de corrosion plus élevés.

- Dégagement de dihydrogène équivalent

Par intégration de I_{corr}/S , le dégagement de dihydrogène équivalent est calculé ; les résultats sont présentés sur la Figure IV-16. A 340 jours, le volume cumulé de H_2 produit varie entre $0,5 L/m^2$ et $1,2 L/m^2$, et les métaux peuvent être classés par ordre croissant de production de H_2 : *Al pur* ~ *Al / Mg 2* < *Al / Mg 4,5* < *Al / Mg 4* ~ *Al / Mg 3*. Là encore, il n'y a pas de corrélation simple entre la teneur en Mg de l'alliage et le dégagement de H_2 .

Pour le magnésium pur, le dégagement augmente fortement jusqu'à 2 j, puis la production de gaz ralentit fortement.

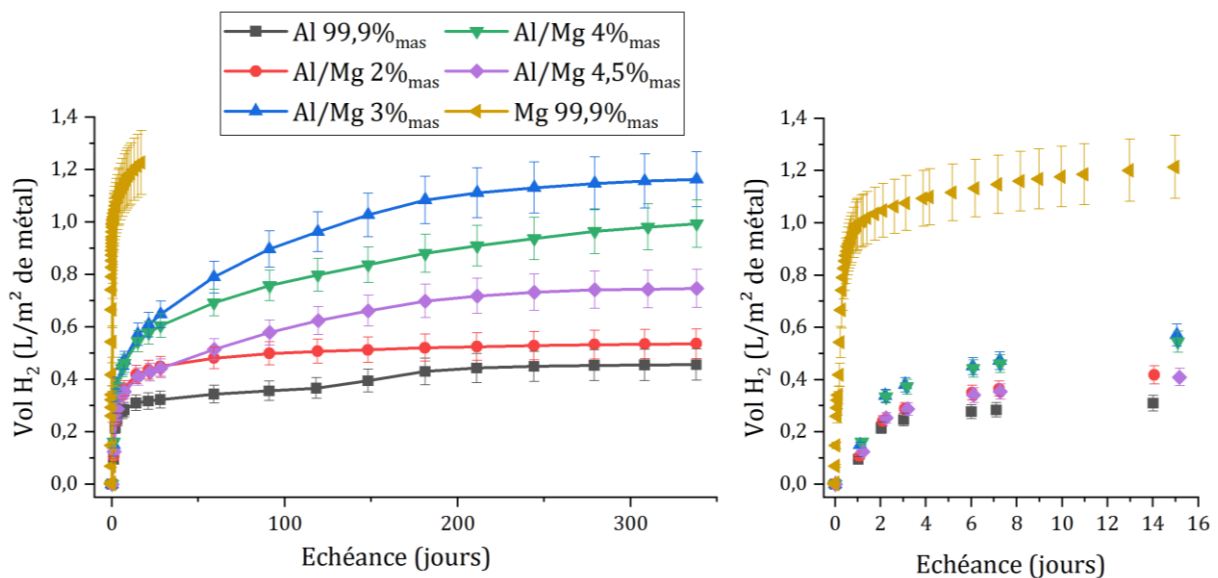


Figure IV-16 : variation dans le temps de la production normalisée de H_2 calculée par SIE en fonction du métal et de la nuance de l'alliage ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25 \text{ °C}$).

L'évolution qualitative des spectres d'impédance acquis sur Al, Mg et les alliages Al/Mg indique un ralentissement de la corrosion au fur et à mesure de l'hydratation du mortier. Pour le magnésium, les spectres se distinguent aux fréquences intermédiaires par l'apparition à partir de 6-7 j d'une contribution supplémentaire.

L'analyse quantitative des spectres permet de calculer le courant de corrosion ; pour tous les métaux et alliages, celui-ci décroît fortement d'environ 2 ordres de grandeur lorsque l'hydratation du ciment progresse. Le courant de corrosion ne semble pas simplement corrélé à la teneur en magnésium dans l'alliage.

Cette diminution rapide du courant de corrosion se traduit par un dégagement de dihydrogène équivalent qui augmente rapidement aux premières échéances puis atteint un plateau. Celui calculé pour le magnésium jusqu'à 14 j est supérieur à la production de gaz des alliages et de l'aluminium, mais un meilleur échantillonnage de mesure est nécessaire pour ce métal. L'aluminium présente le plus faible dégagement de H_2 , tandis que l'alliage Al/Mg 3% est le plus fortement corrodé.

5.4 Etude des échantillons corrodés

Un échantillon d'aluminium pur, enrobé dans le mortier MKP et utilisé pour suivre la corrosion par CPG, a été observé au MEB-EDX après 2 ans d'évolution dans la matrice cimentaire. L'interface métal-mortier est clairement visible sur la Figure IV-17 ; celle-ci est assez rugueuse car les pièces métalliques coulées dans le mortier n'ont pas été polies, leur surface initiale est donc relativement rayée. Dans le mortier, les différents éléments constitutifs sont observés : sable (non visible ici), cendres volantes, hydrates cimentaires (K-struvite) et porosité.

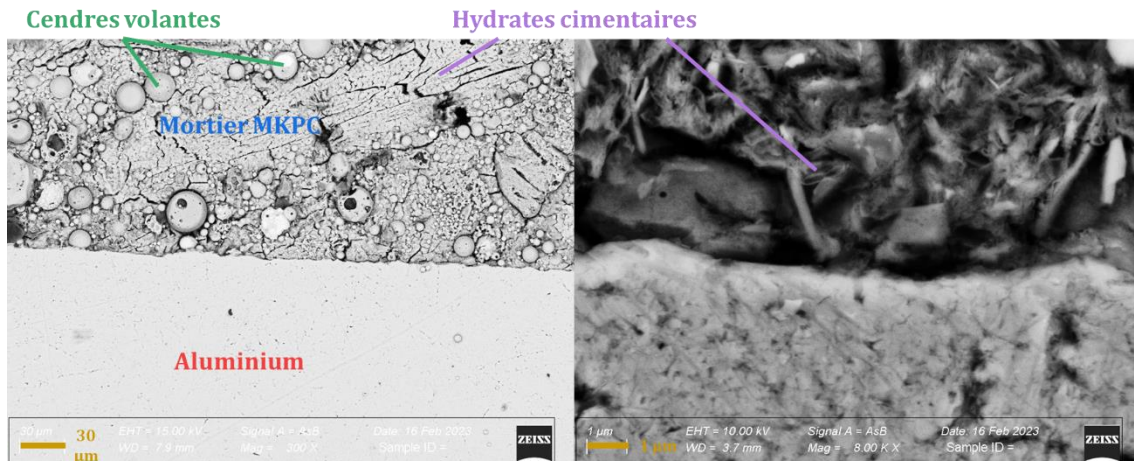


Figure IV-17 : observation au MEB d'une lame mince d'Al corrodé dans le mortier MKP (2 ans).
Gauche : image SE x300 de l'interface métal-matrice – droite : image SE x8000.

L'interface métal-mortier ne présente pas de détails morphologiques particuliers. Des profils EDX sont réalisés sur la section de l'échantillon, du métal pur vers la matrice cimentaire (Figure IV-18). Pour les deux profils présentés, il y a une transition du métal vers un composé oxydé contenant Mg, P et K, vraisemblablement un hydrate cimentaire du type K-struvite. Dans le cas du profil n°2, la fin du profil correspond à une particule de cendres volantes contenant un oxyde d'aluminium.

Un calcul d'ordre de grandeur peut être effectué à partir de la quantité de H_2 produite pour cet échantillon ($4,6 \times 10^{-4} mol$ à 2 ans) et de la surface métallique totale ($S = 208 cm^2$) pour évaluer l'épaisseur d'aluminium corrodée. En supposant que tout le dihydrogène produit est lié à la corrosion d'Al, et que le produit de passivation formé est de l'alumine, cela permet d'estimer cette épaisseur e_{Al} à $\sim 150 nm$ et l'épaisseur d' Al_2O_3 formée à $e_{Al_2O_3} \sim 190 nm$. De plus, les surfaces métalliques sont initialement relativement rugueuses, et l'interface métal-mortier n'est pas perpendiculaire à la section observée au MEB, ce qui provoque un effet 3D dans la profondeur sondée par EDX (de l'ordre du μm).

La résolution (100 nm) de l'analyse EDX reste donc insuffisante pour observer la couche de passivation, et ces observations ne permettent pas de conclure quant à la présence ou l'absence d'une telle couche sur la surface métallique. Il serait nécessaire pour cela de travailler sur des échantillons dont la surface métallique enrobée dans le mortier a été préalablement polie. De par la faible épaisseur de la couche de passivation attendue, il serait également nécessaire d'utiliser d'autres techniques analytiques. Des analyses MET pourraient être adéquates, mais la préparation d'une lame mince au FIB de l'échantillon métal-mortier est compliquée. Elle a cependant été mise en œuvre dans le cas d'un échantillon magnésium métal – géopolymère par Boubon *et al* [50].

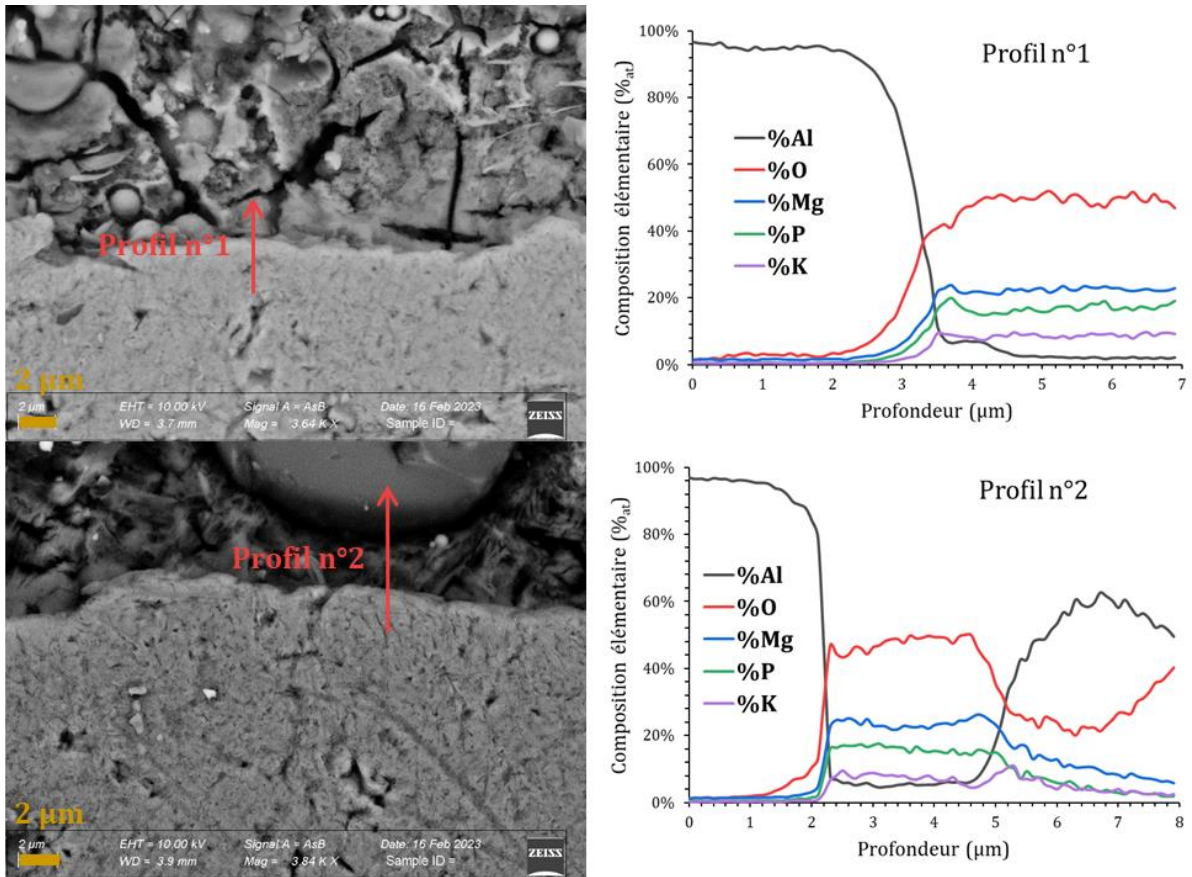


Figure IV-18 : observation au MEB d'une lame mince d'Al corrodé dans le mortier MKP (2 ans).
Gauche : image MEB avec position des profils – droite : profils EDX en profondeur.

L'observation d'un échantillon d'aluminium enrobé dans le mortier MKP n'a pas permis de mettre en lumière la présence ou l'absence d'une couche de passivation à l'interface métal-mortier. La couche est vraisemblablement trop fine pour être observée au MEB ; une technique avec une meilleure résolution serait à employer. Cependant, la rugosité de la surface métallique, sa non-perpendicularité au plan d'observation et la cohésion métal-hydrates cimentaires rend cette observation incertaine.

6 Comparaison des vitesses de corrosion

Les vitesses de corrosion de l'aluminium métallique et des alliages Al/Mg sont comparées :

- 1) en fonction de la technique analytique utilisée dans un mortier MKP : CPG et SIE,
- 2) selon le milieu de corrosion : en mortier MKP et en solution porale synthétique représentative du ciment MKP à différents stades de l'hydratation.

6.1 Comparaison SIE-CPG en matrice cimentaire et discussion

De manière similaire à la comparaison effectuée pour l'étude de la corrosion en solution, les techniques quantitatives de suivi de la corrosion sont comparées en matrice cimentaire. La production équivalente de H_2 calculée par les mesures électrochimiques est comparée au dégagement de gaz mesuré par chromatographie en phase gazeuse (Figure IV-19). Les résultats sont présentés pour Al, Mg et les alliages Al/Mg.

Pour l'aluminium et l'alliage Al/Mg 2%_{mas}, la production de H_2 calculée par SIE excède celle mesurée par CPG au jeune âge, mais la différence entre les deux techniques tend à diminuer aux échéances ultérieures et, après plusieurs mois, les deux mesures conduisent à des volumes de H_2 produits identiques, proches de $0,5 L/m^2$. L'écart initial entre les résultats de CPG et de SIE peut résulter de deux facteurs.

- (i) Une fraction du dihydrogène produit par la corrosion peut être confinée dans la porosité du mortier. Par conséquent, le dihydrogène libéré dans le ciel gazeux du réacteur (mesuré par CPG) ne représenterait qu'une fraction de celui produit par la corrosion (évalué par SIE). Ce point a été détaillé au Chapitre I 5.1. La diffusion du dihydrogène à travers le mortier est lente au jeune âge du fait de la saturation en eau élevée de sa porosité. En revanche, à plus long terme, la diffusion s'accélère puisque le degré de saturation en eau du réseau poreux diminue à mesure que l'hydratation du ciment progresse. Il est à noter que la dessiccation de l'échantillon due à l'évaporation de l'eau dans le ciel du réacteur expérimental est négligeable dans les expériences de SIE et de CPG : un calcul à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron montre qu'elle représenterait un maximum de $23 \mu L$ d'eau libre alors que plusieurs millilitres d'eau libre sont disponibles dans la porosité de la matrice même après une longue période d'évolution (mesure par ATG, voir Chapitre II 5.2).
- (ii) La SIE est une méthode de mesure ponctuelle. Le courant de corrosion est mesuré à des instants donnés et est ensuite intégré par la méthode des trapèzes (voir Eq III.17, Chapitre III 2.4.5) pour calculer le dégagement cumulé de H_2 , alors que la CPG mesure directement la quantité cumulée de gaz produit par la corrosion depuis le début de l'expérience. Étant donné l'allure concave de la courbe du courant de corrosion, la méthode trapézoïdale utilisée pour l'intégration surestime légèrement la valeur de l'intégrale et, par conséquent, la production de dihydrogène calculée par SIE. De plus, il est considéré qu'à l'instant $t = 0$ du début de l'expérience, le courant de corrosion est nul.

Néanmoins, la concordance finale entre les deux méthodes de mesure à long terme tend à valider le mécanisme de corrosion postulé pour la corrosion de l'aluminium pur et des alliages Al/Mg, ainsi que l'approche développée de modélisation des spectres d'impédance électrochimique.

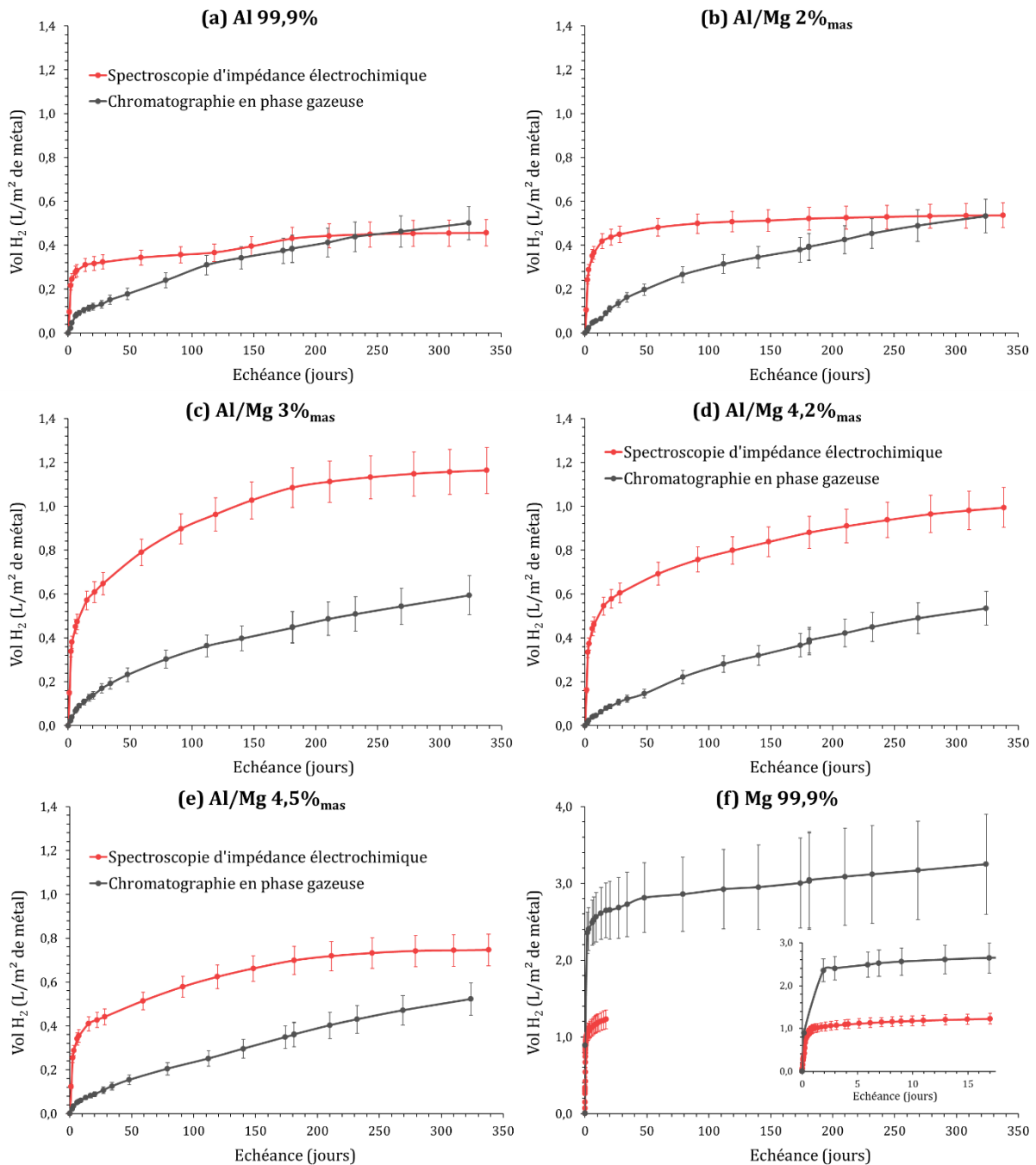


Figure IV-19 : comparaison de la production équivalente de dihydrogène, normalisée par la surface du métal, mesurée par chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie d'impédance ($P = 1$ atm, $T = 25$ °C) pour Al, Mg et 4 alliages Al/Mg.

En ce qui concerne les alliages Al/Mg 4,2 et 4,5 %_{mas}, la production de H₂ calculée à partir de la SIE dépasse les mesures de CPG à toutes les échéances ; ce phénomène est encore plus marqué pour l'alliage Al/Mg 3 %_{mas}. Là encore, le retard dû à la diffusion du gaz à travers la matrice poreuse peut être postulé pour expliquer les plus petites quantités de gaz mesurées par CPG au cours des premières échéances de l'hydratation du ciment MKP. Néanmoins, à 340 jours, la production de H₂ calculée à partir de la SIE pour l'alliage Al/Mg 3 % (~ 1,2 L/m²) est encore deux fois plus élevée que le dégagement de H₂ mesuré par CPG (~ 0,6 L/m²), ce qui ne peut pas être simplement expliqué par des erreurs expérimentales. Une deuxième hypothèse est donc envisagée. Le calcul de la production équivalente de H₂ à partir de la

résistance faradique (voir équations au Chapitre III 2.4.5) suppose que l'aluminium et le magnésium sont uniquement oxydés par l'eau, avec formation concomitante de dihydrogène. Cependant, d'autres voies d'oxydation peuvent se produire sans production de dihydrogène.

- L'oxygène dissous, présent dans la solution des pores du mortier, peut être impliqué, mais sa réduction devrait se produire dans toutes les expériences, quel que soit le métal ou l'alliage incorporé dans le mortier. Par un calcul similaire à celui réalisé pour les expériences en solution (Chapitre III 3.3), il est possible d'estimer la quantité d'oxygène dissoute en solution dans l'eau utilisée pour préparer le mortier MKP, ainsi que celle de O_2 présente dans le ciel gazeux du réacteur de SIE. L'eau de gâchage ($V_{sol} = 29 \text{ mL}$ dans 100 mL de mortier à $e/c = 0,51$) en contact avec l'air ambiant contient $n_{O_2} = 8,1 * 10^{-6} \text{ mol}$ de dioxygène ; le ciel du réacteur de SIE ($V = 39 \text{ mL}$) en contient $n_{O_2} = 3,4 * 10^{-4} \text{ mol}$ de dioxygène. Si on considère que tout le dioxygène O_2 présent est impliqué dans la réduction, cela équivaut à $V_{H_2/S} = 0,02 \text{ L/m}^2$ pour le O_2 dissout dans l'eau de gâchage et $V_{H_2/S} = 0,80 \text{ L/m}^2$ pour le O_2 dans le ciel gazeux dans le cas de l'alliage Al/Mg 3%, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'écart observé entre les résultats de SIE et CPG. Cependant, cet écart n'est observé que pour certains alliages alors que tous les essais ont été réalisés en présence d'oxygène, ce qui tend à invalider cette hypothèse.
- Les impuretés présentes dans les alliages, telles que le fer, peuvent également jouer un rôle clé dans le processus de corrosion (voir Chapitre III 1.2.1). En particulier, les intermétalliques enrichis en fer (IMF), composés d' Al_3Fe ou Al_3FeMn lorsque l'alliage contient également du manganèse, sont présents dans les alliages Al/Mg étudiés (voir Chapitre III 2.1). Ces intermétalliques jouent le rôle de cathode par rapport à la matrice Al et ont un effet néfaste, provoquant la corrosion par piqûres de l'aluminium. Inversement, le manganèse a un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion par piqûres de l'aluminium [159] en réduisant l'écart de potentiel entre la matrice et les intermétalliques. Le silicium joue le même rôle que le manganèse par rapport au fer, la résistance à la corrosion par piqûres augmentant avec le rapport Si/Fe [192]. Néanmoins, dans la présente étude, il n'est pas possible d'établir de corrélation simple entre le courant de corrosion des alliages et leur teneur en impuretés indiquée dans le Tableau III-4. Ce résultat suggère que la microstructure des alliages joue probablement aussi un rôle dans leur performance en matière de corrosion et mériterait donc une étude plus approfondie.

Le cas du magnésium est très différent puisque le dégagement de gaz déduit des résultats de SIE est 2 fois plus faible que celui mesuré par CPG dès les premières échéances de mesure (par exemple à 4h d'hydratation). Le nombre de mesures ponctuelles du courant de corrosion en SIE est pourtant très important aux courtes échéances. Il est possible que l'intégration du courant de corrosion par la méthode des trapèzes soit fortement biaisée du fait de la corrosion très rapide. De plus, il n'est pas certain que le système puisse être considéré comme stationnaire pendant la durée d'acquisition du spectre d'impédance, c'est-à-dire que le courant de corrosion soit constant pendant les quelques minutes où le signal est enregistré, en particulier au début de l'expérience.

Les dégagements de dihydrogène mesuré par CPG et calculé à partir du courant de corrosion déterminé par SIE concordent à long terme pour l'aluminium et l'alliage Al/Mg 2%_{mas} ; cela tend à valider le mécanisme de corrosion postulé, ainsi que l'approche par modélisation des spectres d'impédance. Cependant, un écart aux courtes échéances est observé et se résorbe ensuite, ce qui pourrait être dû au confinement d'une fraction du H_2 dans la porosité de la matrice le temps qu'il diffuse dans le ciel gazeux du réacteur.

Pour les alliages Al/Mg 3, 4 et 4,5%_{mas}, la production de gaz calculée à partir des résultats de SIE excède les mesures par CPG quelle que soit l'échéance, jusqu'à être deux fois plus importante. Cela suggère qu'une autre voie d'oxydation se déroule dans le système, distincte de la réduction de l'eau avec production de H_2 . La réduction du dioxygène contenu dans le réacteur expérimental pourrait permettre d'expliquer à elle seule l'écart observé ; cependant, cet écart n'est pas observé pour toutes les expériences alors que le dioxygène est toujours présent. Les impuretés et la microstructure des alliages pourraient également jouer un rôle important. En particulier, les intermétalliques enrichis en fer observés dans les alliages étudiés sont des sites préférentiels pour la corrosion par piqûre, et ils peuvent fortement influencer la vitesse de corrosion, même lorsqu'ils sont présents en très faible quantité.

6.2 Comparaison de la corrosion en matrice cimentaire et en solution porale synthétique

La vitesse de corrosion de l'aluminium pur mesurée par CPG est comparée sur la Figure IV-20 dans différents milieux de corrosion :

- en mortier MKP,
- en solutions porales synthétiques représentatives de la solution interstitielle de pâtes de ciment MKP à 28 jours d'hydratation (« SIM MKP » et « SIM MKP KPБ »),
- en solution porale synthétique représentative d'une solution à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite (« SIM équilibre K-struvite+B »).

Les compositions des solutions ainsi que les dégagements de dihydrogène associés ont été présentées au Chapitre III.

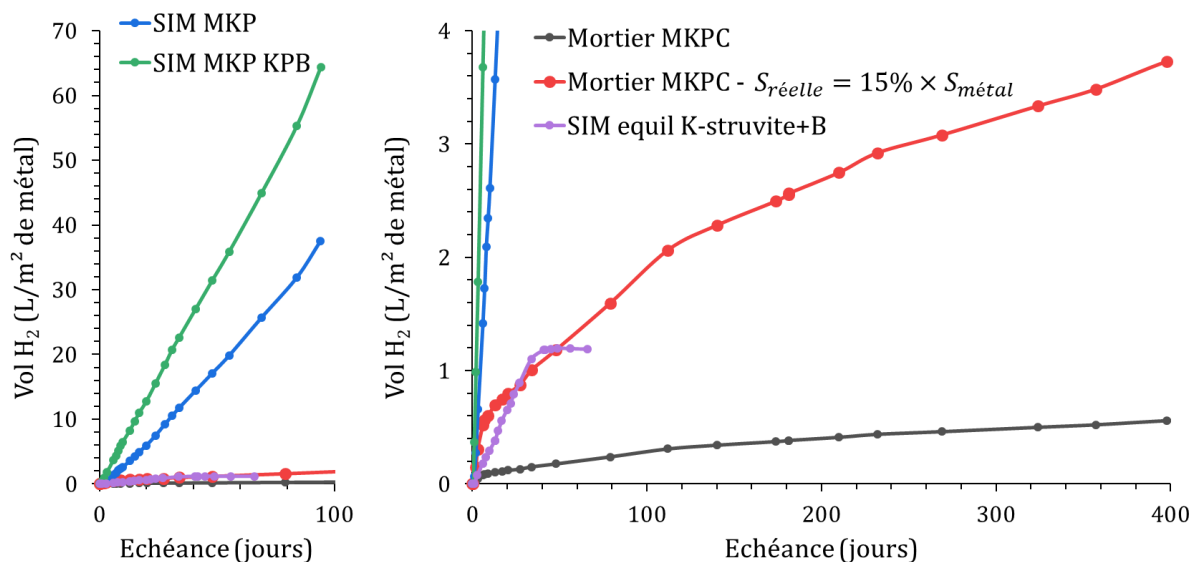


Figure IV-20 : comparaison de la production de dihydrogène, normalisée par la surface du métal, mesurée par CPG ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25 \text{ °C}$) pour l'aluminium pur dans un mortier MKP et des solutions porales synthétiques représentatives de différents stades de l'hydratation du ciment MKP.

Le dégagement de dihydrogène dans le mortier MKP ($0,24 \text{ L/m}^2$ à 79 j) est inférieur à ceux mesurés dans les solutions porales :

- d'un facteur 100 par rapport à celui dans les solutions représentatives du ciment MKP à 28 jours d'hydratation (entre 38 et 64 L/m^2 à 94 j)
- d'un facteur proche de 5 dans la solution porale avec l'acide borique à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite (1,2 L/m^2 à 66 j).

Cependant, en considérant l'aire de l'interface métal-solution porale dans les différentes expériences, il est nécessaire de corriger la surface prise en compte pour les expériences dans le mortier MKP. En effet, en solution porale, l'intégralité de la surface métallique $S_{m\acute{e}tal}$ introduite dans la solution est en contact avec cette dernière, et est donc susceptible d'être corrodée. Dans le mortier, seule une fraction de la surface métallique est en contact direct avec la solution contenue dans la porosité du mortier, la surface résiduelle étant recouverte d'hydrates cimentaires ou des particules solides (sable, cendres volantes). La porosité représentant environ 15% en volume dans le mortier MKP (voir Chapitre II 2.2), il est possible de considérer en première approche que l'aire de l'interface métal-solution dans le mortier s'exprime par $S_{r\acute{e}elle} = 15\% \times S_{m\acute{e}tal}$.

En appliquant une telle correction sur la surface considérée pour le calcul du volume de dihydrogène $V_{H_2/S}$ dans le mortier MKP (courbe rouge sur la Figure IV-20), il apparaît que le dégagement de H_2 est similaire dans le mortier et en solution porale synthétique « SIM équilibre K-struvite+B » (respectivement 1,6 L/m^2 à 79 j et 1,2 L/m^2 à 66 j). Cela indique donc que la réactivité de l'aluminium dans un mortier MKP serait proche de celle observée dans la solution porale à l'équilibre thermodynamique, pour laquelle un phénomène de passivation totale par une couche continue de ~ 300 nm de phosphate d'aluminium est observé. Cependant, le processus de passivation totale n'est pas constaté de manière évidente dans la matrice cimentaire car le dégagement de H_2 ne présente pas de plateau et continue d'augmenter légèrement même à long terme. Par ailleurs, l'observation au MEB de l'interface métal-mortier n'est pas concluante. A ce stade, il n'est donc pas possible de conclure définitivement sur l'origine du ralentissement de la corrosion de l'aluminium dans le mortier MKP, qui pourrait impliquer deux phénomènes :

- une passivation du métal par la formation d'une espèce solide à l'interface métal-porosité (oxyde/phosphate d'aluminium ou autre phase hydratée),
- la consommation de l'eau par la réaction du ciment et les processus de corrosion.

Pour déterminer l'impact de ce dernier point, il serait nécessaire de procéder à des expériences de corrosion du métal dans le mortier MKP en présence d'un excès d'eau ; ce point sera abordé au Chapitre V.

Comparé aux expériences de corrosion en solutions porales synthétiques, le dégagement de H_2 dans le mortier MKP, normalisé par rapport à la surface métallique, est bien plus réduit. Cependant, dans le mortier, seule une partie de la surface métallique est en contact avec la solution porale contenue dans la porosité de la matrice ; en prenant en compte cette réduction de la surface de contact, le dégagement de dihydrogène $V_{H_2/S}$ mesuré dans le mortier devient comparable à celui mesuré dans la solution « SIM équilibre K-struvite+B », comprenant de l'acide borique et des concentrations en K, P et Mg à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite. Ainsi, la corrosion de l'aluminium pur dans le mortier MKP pourrait-elle se rapprocher de celle constatée dans cette solution, pour laquelle une passivation totale de la surface a été mise en évidence. Cependant, dans le mortier, le ralentissement de la corrosion pourrait également être dû à un manque d'eau nécessaire pour la réaction de corrosion.

7 Bilan de l'étude

L'étude de la corrosion de l'aluminium et du magnésium purs et de 4 alliages Al/Mg dans un mortier à base de ciment MKP a été réalisée.

Les principales conclusions peuvent être résumées comme suit.

- La magnésium métal se corrode fortement au jeune âge dans le mortier MKP. Cependant, la réactivité des alliages Al/Mg dans cette matrice reste proche de celle de l'aluminium pur. Jusqu'à 4,5 % massique, la teneur en magnésium des alliages Al/Mg n'a pas d'influence significative sur le volume cumulé de dihydrogène produit sur 1 an.
- La vitesse de corrosion de l'aluminium et des alliages Al/Mg contenant jusqu'à 4,5 % de magnésium est réduite d'environ 3 ordres de grandeur dans le mortier MKP par rapport à une matrice à base de ciment Portland. La vitesse de corrosion diminue au fur et à mesure que l'hydratation du ciment progresse. La diminution est rapide au cours du premier mois et ralentit ensuite, mais de petites évolutions sont encore observées après un an.
- Au contraire, le magnésium pur est fortement corrodé dans le mortier MKP. Son potentiel à circuit ouvert reste toujours inférieur au potentiel de réduction de l'eau. Néanmoins, la libération de H_2 tend à ralentir avec le temps. La consommation d'eau par le processus d'hydratation et la précipitation d'une couche de passivation, possiblement de la K-struvite, limitent probablement le processus de corrosion.
- La production de H_2 sur une période d'un an, calculée à partir du courant de corrosion de l'aluminium mesuré par SIE, est en assez bon accord avec les mesures directes de gaz effectuées par CPG, ce qui confirme le mécanisme de corrosion postulé et la méthode de modélisation des spectres d'impédance.
- En ce qui concerne les alliages Al/Mg, le dégagement de H_2 mesuré expérimentalement est significativement plus faible que celui calculé à partir du courant de corrosion, en supposant une oxydation de l'aluminium et du magnésium par l'eau. Cela suggère l'existence d'un autre processus d'oxydation sans formation de H_2 , qui n'est pas simplement lié à la teneur en magnésium de l'alliage. D'autres études seraient nécessaires pour préciser l'influence des impuretés et de la microstructure des alliages Al/Mg sur le mécanisme de corrosion.

Chapitre V : Etude préliminaire de l'évolution d'une matrice phospho-magnésienne enrobant de l'aluminium métallique en conditions de stockage

Table des matières

1. Introduction	212
1.1 Objectifs de l'étude.....	212
1.2 Etat de l'art sur les interactions entre matériaux à base de ciments Portland et phospho-magnésien.....	212
1.3 Démarche expérimentale	215
2. Matériels et méthodes.....	216
2.1 Suivi d'une interface ciment Portland – ciment MKP dans la cellule ABIE.....	216
2.2 Resaturation en eau de la porosité d'un mortier MKP conditionnant des alliages Al/Mg	219
3. Evolution de l'interface entre les pâtes de ciment MKP et Portland.....	221
3.1 Analyse du solide par DRX	221
3.2 Analyse de l'interface par microscopie.....	222
4. Resaturation en eau d'un mortier MKP conditionnant des métaux réactifs	228
4.1 Resaturation du colis de déchets par de l'eau pure	228
4.2 Resaturation du colis de déchets par une solution cimentaire de type Portland	229
5. Bilan de l'étude	231

1 Introduction

1.1 Objectifs de l'étude

Les précédents chapitres ont porté sur l'interaction entre la matrice de conditionnement phospho-magnésienne et les déchets en alliages aluminium-magnésium. Une fois conditionnés, les déchets sont destinés à rejoindre un site de stockage de surface ou géologique selon qu'ils relèvent des catégories FMA-VC ou MA-VL. En stockage, un colis de déchets est en contact avec d'autres types de matériaux, générant plusieurs interfaces et des interactions possibles avec l'environnement. Ce chapitre a pour objectif de fournir des premiers éléments pour évaluer l'évolution du mortier phospho-magnésien et du déchet métallique qu'il contient dans cet environnement qui peut être relativement agressif. En effet, de nombreux matériaux du champ proche (conteneurs, éléments de structure) sont élaborés à partir de ciment Portland (CEM I) ou composé (CEM III, CEM V) caractérisés par une forte alcalinité. Ce chapitre vise plus particulièrement à répondre aux questions suivantes :

- quelles évolutions minéralogiques se produisent-elles à l'interface entre deux pâtes de ciment Portland et de ciment phosphaté ?
- la resaturation de la porosité de la matrice phospho-magnésienne par une solution alcaline est-elle susceptible d'induire une reprise de la corrosion de l'aluminium allié ?

1.2 Etat de l'art sur les interactions entre matériaux à base de ciments Portland et phospho-magnésien

Le ciment phospho-magnésien est étudié dans le cadre du conditionnement de déchets radioactifs contenant de l'aluminium métallique du fait de sa chimie très différente de celle du ciment Portland, qui est favorable à la passivation de ce métal. Cependant, cette chimie différente (Tableau V-1) peut également être la source d'interactions entre les deux liants.

Tableau V-1 : propriétés chimiques des pâtes de ciment Portland et MKP.

Pâte de ciment	Solution porale		
	pH	Concentrations élémentaires (mmol/L)	Hydrates cimentaires
Portland (CEM I) [36]	~ 13	[K] ~ 130 [Na] ~ 160 [Ca] ~ 3	CSH, portlandite, ettringite, monosulfoaluminate, monocarboaluminate, hémicarboaluminate...
MKP [cette étude]	~ 8	[K] ~ 4100 [P] ~ 2400 [B] ~ 520	K-struvite $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$

Une des applications du ciment MKP est la réparation rapide d'ouvrages de génie civil, qui sont dans leur grande majorité construits à partir de ciment Portland. Dans ce cadre, du mortier phospho-magnésien est coulé sur du béton à base de ciment Portland déjà pris. L'interface entre les deux matériaux a fait l'objet de quelques études décrites dans la littérature [52]. Le mortier MKP a une bonne

adhérence sur un béton à base de Portland [57, 58], supérieure à celle obtenue lorsqu'un mortier également à base de ciment Portland est utilisé comme matériau de réparation. Qin *et al* [193] ont caractérisé l'interface d'une pâte de ciment MKP coulée à l'état frais sur un béton âgé à base de ciment Portland (CEM I, $e/c = 0,34$) (Figure V-1).

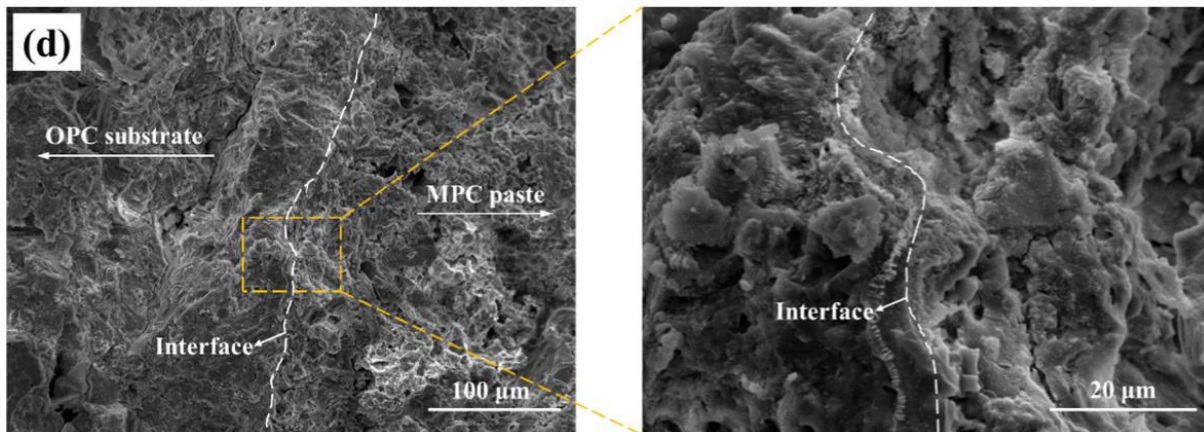


Figure V-1 : images MEB ($\times 500$ et $\times 3000$, électrons secondaires) de l'interface entre un substrat âgé (>28 j) à base de ciment Portland et une pâte de ciment MKP de 7 jours ($Mg/P = 10$, $e/c = 0.13$, retardateur de prise borax/ $c = 9\%$) [193].

La pâte de ciment MKP versée à l'état frais sur le substrat pénètre dans la porosité ouverte du béton de type Portland (Figure V-2), ce qui crée une adhérence mécanique après solidification de la pâte de ciment. De plus, la solution porale de la pâte de ciment MKP est initialement acide du fait des sels de phosphate ($pH \approx 4,2$), ce qui provoque la dissolution de certaines phases du béton à l'interface (portlandite et sels solubles de calcium). Enfin, les phosphates de la solution porale de la pâte de ciment MKP diffusent à travers la porosité et les fissures dans le béton, et ils sont alors susceptibles de réagir chimiquement avec les ions présents dans la solution interstitielle du béton (Ca^{2+} , OH^- en particulier), provoquant le remplissage de la porosité par la précipitation d'espèces solides. Celles-ci n'ont pas été strictement identifiées mais semblent principalement amorphes et constituées de calcium et phosphore. Ce phénomène de pénétration des phosphates dans le matériau à base de ciment Portland est observé sur une profondeur d'environ 100 μm depuis l'interface.

Dans le cas du stockage de colis de déchets cimentés, les matériaux entrant en interaction auraient déjà tous deux atteint une hydratation avancée. Ainsi, le remplissage de la porosité ouverte du béton par le mortier MKP et le gradient de pH existant entre les deux matériaux devrait être plus limité.

Plusieurs auteurs [57, 125, 194] ont étudié la durabilité de matériaux phospho-magnésiens MKP en immersion dans une solution, en particulier alcaline, ce qui représente un cas fortement pénalisant par rapport à celui d'un contact entre deux matériaux durcis. Lahalle *et al* [125] mettent ainsi en évidence une amorphisation accélérée des hydrates d'une pâte de ciment MKP immergée dans une solution alcaline représentative de celle d'un matériau à base de ciment CEM V, la précipitation de brucite, une augmentation de la porosité associée à une perte de résistance à la compression. Ces évolutions sont liées à la déstabilisation du produit d'hydratation majoritaire, la K-struvite en milieu très basique (voir Chapitre II 2.1 et [112]).

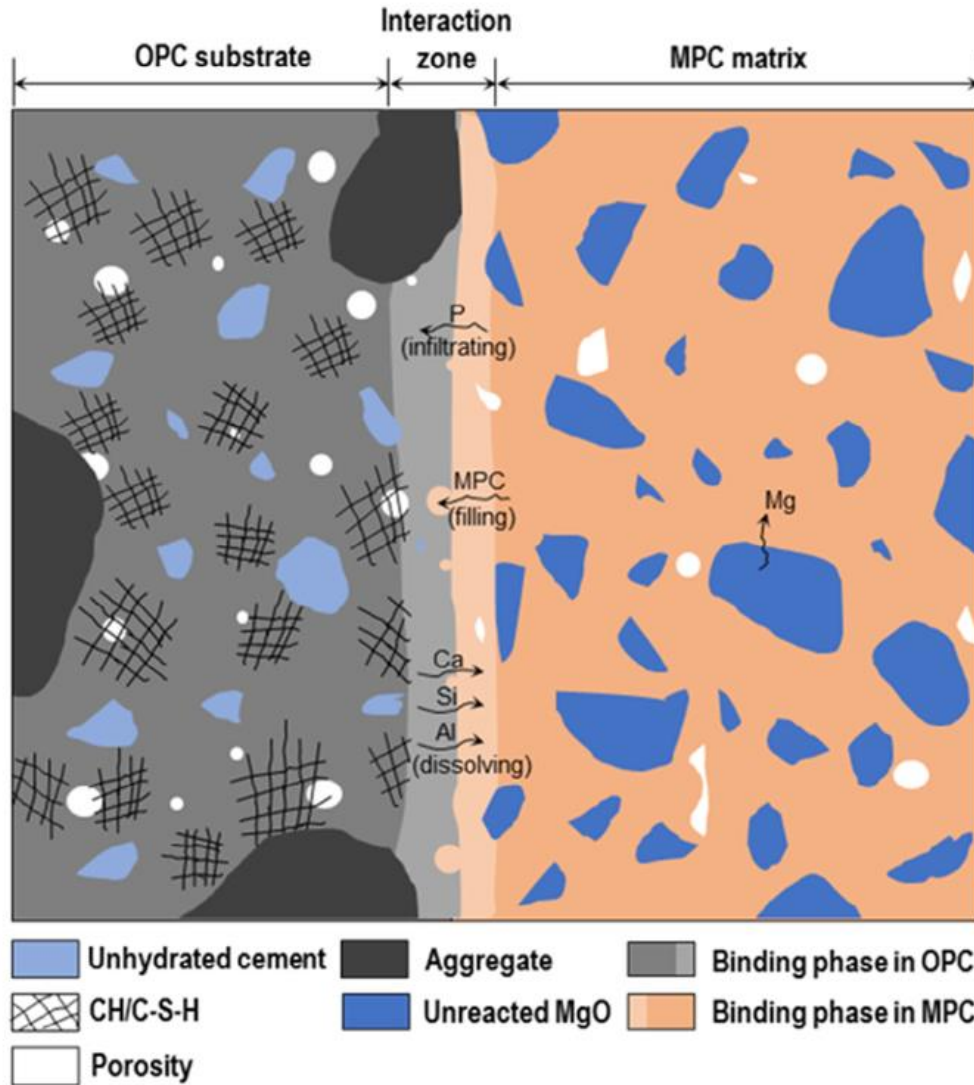


Figure V-2 : modèle schématique de l'interaction entre la pâte de ciment MKP (MPC) et le substrat âgé à base de ciment Portland (OPC) [193].

De façon réciproque, la lixiviation d'une pâte de ciment Portland par une solution aqueuse de pH proche de 8 produit un phénomène de zonation minéralogique dans la pâte, résultant de la dissolution successive de la portlandite, des phases AFm, de l'ettringite, puis des C-S-H [195] (Figure V-3). Il est à noter toutefois que cette évolution minéralogique est obtenue en l'absence de phosphates dans la solution. Plusieurs travaux ont mis en évidence que les phosphates influencent fortement l'hydratation du ciment Portland, et peuvent conduire à la précipitation d'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$ [196, 197].

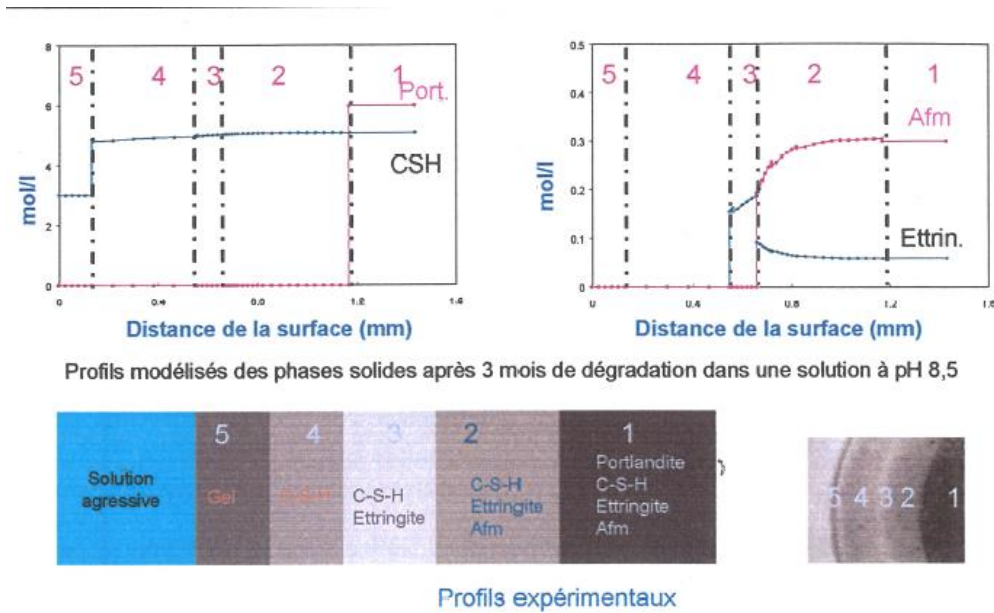


Figure V-3 : évolution de la minéralogie lors de la lixiviation d'une pâte de ciment Portland par une solution aqueuse faiblement minéralisée de pH 8,5 : comparaison entre résultats expérimentaux et modélisés [195].

Du fait de leur composition chimique très différentes, les pâtes de ciment Portland et MKP sont susceptibles d'interagir lors de leur mise en contact. Dans le cadre de la réparation d'ouvrages de génie civil, il a été montré que l'adhérence d'une pâte de ciment MKP sur un béton à base de ciment Portland est très bonne. Lorsque le matériau de réparation à base de MKP est coulé à l'état frais sur l'ouvrage à réparer, il remplit la porosité ouverte, et son caractère acide en début d'hydratation provoque la dissolution de certaines phases du Portland (portlandite, sels solubles de calcium). Enfin, les phosphates provenant de la pâte de ciment phospho-magnésien diffusent et entraînent la précipitation d'autres phases solides remplissant la porosité du matériau, constituées principalement de Ca et P avec un caractère amorphe.

1.3 Démarche expérimentale

Dans la suite de l'étude, les études (i) de l'évolution d'une interface entre deux pâtes de ciment Portland et phospho-magnésien, ainsi que (ii) de la corrosion de l'aluminium suite à une resaturation du réseau poreux de la matrice d'immobilisation sont menées de façon successive. Dans le premier cas, le réseau poreux de chaque matériau durci est resaturé ou non avec une solution de composition constante représentative de sa solution interstitielle de façon à générer ou non l'équivalent d'un milieu semi infini. Dans le second cas, deux situations sont considérées : la resaturation est effectuée par de l'eau déminéralisée ou par une solution alcaline de composition représentation de la solution porale d'un béton à base de ciment CEM V.

2 Matériels et méthodes

2.1 Suivi d'une interface ciment Portland – ciment MKP dans la cellule ABIE

L'objectif est d'étudier l'évolution d'un composite pâte de ciment Portland/pâte de ciment MKP, la porosité de chacun des matériaux étant saturée. Les deux matériaux sont maintenus en confinement tout au long de l'expérience par une compression à la fois verticale et radiale. Le dispositif expérimental utilisé est une cellule ABIE (Expérience Interface Béton Argile) mise au point et détaillée par Dauzères *et al* [198], installée au Laboratoire d'Etudes du Comportement des Bétons et des Argiles (LECBA, CEA Saclay), avec la collaboration d'Angélique Rousselet.

2.1.1 Préparation des pâtes de ciment

Les deux matériaux cimentaires utilisés pour l'étude sont des pâtes de ciment MKP et Portland.

La pâte de ciment MKP a la formulation suivante : rapport molaire $Mg/P = 1$, rapports massiques $e/c = 0,51$, $B(OH)_3/c = 2\%$, $CV/c = 1$. Elle est préparée avec les matières premières listées au Chapitre II 3.1 et selon un protocole de gâchage identique.

La pâte de ciment Portland est préparée à partir de ciment CEM I (ref. CEM I 52.5 N PM ES) provenant de l'usine Lafarge Holcim du Theil avec un rapport massique $e/c = 0,4$.

Les pâtes de ciment sont coulées dans des moules cylindriques en plastique PLA (acide polylactique) d'un diamètre de 42 mm réalisés par impression 3D. Les cylindres ainsi obtenus sont d'une hauteur d'environ 5 cm ; ils sont conservés dans des sacs hermétiquement fermés en conditions endogènes et à une température de 20°C.

2.1.2 Découpe et resaturation des matériaux

Les échantillons âgés de 23 jours sont ensuite extraits de leur moule. Pour l'expérimentation, deux disques de pâte cimentaire sont mis en contact ; l'épaisseur des disques doit être suffisante pour que la diffusion des espèces solubles dans la porosité des matériaux à la fin de l'expérience n'ait pas atteint le côté opposé à l'interface. Du fait des inconnues importantes sur le coefficient de diffusion au sein de la pâte de ciment MKP, il est choisi de travailler avec des disques de 3 cm d'épaisseur pour ce ciment, contre des disques de 1,5 cm d'épaisseur pour la pâte de ciment Portland.

La découpe des disques dans les cylindres de pâte est effectuée à l'aide d'une scie à fil à vitesse modérée (~ 1 m/s) et refroidie à l'éthanol (Figure V-4 a).

Les matériaux ainsi obtenus doivent être resaturés avec des solutions interstitielles synthétiques préalablement au lancement de l'expérience.

Concernant la pâte de ciment Portland, la solution de resaturation utilisée est la solution SIM Portland définie au Chapitre III 2.3. Elle est représentative de la solution porale d'une pâte de ciment composé CEM V (clinker Portland + laitier + cendres volantes) [37]. Les disques de pâte de ciment Portland sont immergés dans la solution dans un rapport volumique pâte/solution de l'ordre de 4/3.

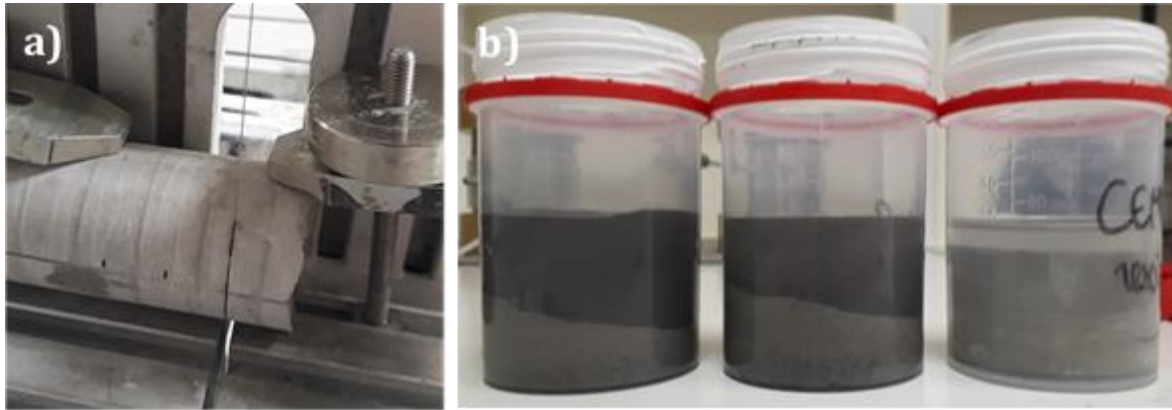


Figure V-4 : a) découpe des disques de pâte cimentaire à la scie à fil b) resaturation des disques dans des solutions porales synthétiques (2 pots de gauche : pâte de ciment MKP dans la suspension - pot de droite : pâte de ciment Portland dans la solution porale).

Pour la pâte de ciment MKP, une suspension est utilisée en tant que solution de resaturation : de la pâte de ciment MKP broyée est mélangée énergiquement à de l'eau ultrapure dans un rapport massique 1/1. Ce mélange est utilisé pour resaturer les disques de pâte de ciment MKP en les immergeant dans un rapport volumique pâte/suspension de l'ordre de 1/1.

Les disques ainsi immergés sont placés dans une chambre à vide et mis sous vide pendant 1 heure à 30 mbar. Ils sont ensuite conservés immergés dans les solutions.

2.1.3 Mise en place de la cellule ABIE

Les échantillons âgés de 27 jours (23 jours de conservation en conditions endogènes + 4 jours de conservation en immersion dans les solutions de resaturation) sont extraits de leur solution, essuyés avec un papier humide afin de ne pas les dessécher et mesurés au pied à coulisse afin d'établir leur potentiel gonflement en fin d'expérience.

Les échantillons sont mis en place dans la cellule ABIE représentée Figure V-5, avec les étapes suivantes :

- graissage du corps de la cellule à l'aide de silicone,
- insertion de la membrane de confinement latéral en caoutchouc,
- insertion des deux disques de pâte cimentaire en contact dans la membrane,
- vissage des parties supérieures et inférieures de la cellule,
- pré-remplissage de la membrane de confinement avec de l'eau,
- insertion du piston inférieur avec le fritté au contact de la pâte de ciment et le joint torique préalablement graissé,
- mise en place de la cellule sur son socle et ajustement de sa planéité,
- insertion du piston supérieur et mise contrainte par vissage pour appliquer une force verticale de 4 kN sur l'ensemble, soit 2,8 MPa de pression verticale,

Chapitre V : Etude préliminaire de l'évolution d'une matrice phospho-magnésienne enrobant de l'aluminium métallique en conditions de stockage

- mise sous pression progressive de l'eau autour de la membrane de confinement latérale jusqu'à 8 bars en s'assurant qu'il n'y ait pas de fuites, soit 0.8 MPa de pression radiale.

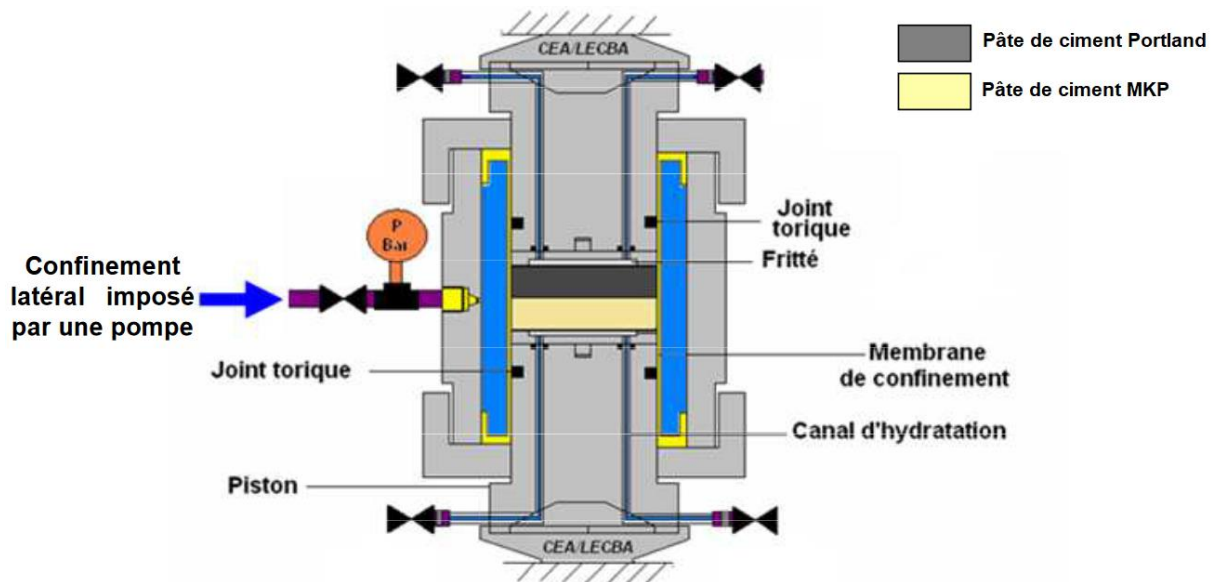


Figure V-5 : schéma du dispositif expérimental ABIE (réalisé par Dauzères [198])

La température de la cellule et la pression verticale sont mesurées tout au long de l'expérience. De faibles variations jour/nuit sont observées, liées à la petite différence de température dans le laboratoire, ce qui provoque également une légère dilatation/contraction du métal.

Les vannes du système sont fermées afin que celui-ci évolue en transport diffusif pur. Deux cellules ABIE sont mises en place, avec des temps d'évolution différents :

- ABIE 3M : évolution sans intervention pendant 3 mois puis arrêt,
- ABIE 8M : évolution sans intervention pendant 4 mois ; puis injection des solutions de resaturation utilisées lors de la préparation des échantillons à travers les canaux des pistons de manière régulière : à 4 mois, 4m+1j, 4m+7j, 4m+28j, 4m+42j et 4m+4m ; arrêt de l'expérience après 8 mois et 7 jours au total.

Il a été constaté lors de la récupération de l'échantillon après 3 mois d'évolution que celui-ci ne semblait plus contenir d'humidité dans sa porosité, ce qui empêche toute interaction entre les échantillons. Dans le cas de la deuxième expérience, il a donc été décidé d'injecter des solutions de resaturation à travers les pistons afin de réintroduire de l'eau permettant aux échantillons d'interagir. Cette resaturation a eu lieu à 6 reprises à partir de 4 mois d'évolution jusqu'à l'arrêt de l'expérience.

2.1.4 Récupération des échantillons et caractérisations

A la fin de chaque essai, la cellule ABIE est démantelée et l'assemblage composé des deux disques de pâte cimentaire est récupéré. L'épaisseur est mesurée au pied à coulisse afin de déterminer s'il y a eu ou non gonflement, et l'échantillon est photographié.

L'assemblage est ensuite découpé à la scie à fil (poids léger, vitesse $\sim 0,5$ m/s) sous eau afin d'obtenir plusieurs échantillons à caractériser par différentes techniques (Figure V-6) ; lors de la découpe, les deux disques en pâtes de ciment MKP et Portland se désolidarisent.

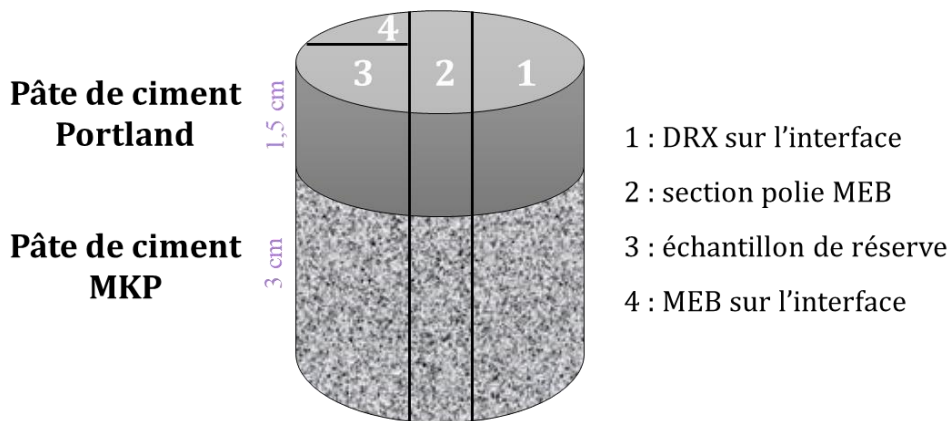


Figure V-6 : schéma du protocole d'échantillonnage de l'assemblage des deux pâtes après évolution dans la cellule ABIE.

Après la découpe, tous les échantillons subissent un échange de solvant afin d'éliminer l'eau et d'arrêter l'évolution des matériaux cimentaires. Pour cela, ils sont immergés dans de l'isopropanol dans un rapport massique liquide/solide de 4 ; l'isopropanol est renouvelé après 4 heures. Après 24 heures d'immersion, les échantillons sont séchés, placés sous vide (à -0.8 bars) pendant 4 heures puis conservés dans des sacs étanches.

L'échantillon n°1 est caractérisé par DRX sur la surface de chaque disque (MKP et Portland) qui constituait l'interface ; les conditions d'analyse sont identiques à celles indiquées au Chapitre II 3.4.

Une section polie est préparée à partir de l'échantillon n°2 prélevé au centre de l'assemblage. L'échantillon est d'abord enrobé dans une résine, poli et métallisé de manière identique à celle indiquée Chapitre IV 3.4. Il est analysé par MEB-EDX en utilisant l'instrument présenté au Chapitre III 2.5.2.

Enfin, l'échantillon n°2 est caractérisé par microscopie optique et MEB sur chacune des faces en contact, sans préparation particulière. Les instruments et paramètres utilisés sont présentés Chapitre III 2.5. Pour la microscopie à balayage électronique, la surface est métallisée au carbone avant l'imagerie.

2.2 Resaturation en eau de la porosité d'un mortier MKP conditionnant des alliages Al/Mg

L'expérience a pour but d'étudier l'effet de la resaturation en eau d'un colis sur la corrosion des déchets métalliques conditionnés, en particulier dans le cas d'alliages Al/Mg enrobés dans une matrice à base de ciment MKP. Le protocole est tiré d'une épreuve technique de l'ANDRA (E.T.063 [37]) portant sur la « Caractérisation de la production de gaz par le déchet en milieu alcalin ».

2.2.1 Préparation des échantillons et des solutions

Les échantillons {mortier MKP + alliages Al/Mg} utilisés pour cette étude sont issus de deux lots utilisés au Chapitre IV pour caractériser la corrosion à partir de la mesure par chromatographie en phase gazeuse du dihydrogène relâché. Les paramètres de formulation du mortier MKP sont les suivants : $Mg/P = 1$, $e/c = 0,51$, $B(OH)_3/c = 2\%$, $CV/c = 1$, $s/c = 1$. Les métaux étudiés sont l'aluminium pur, le magnésium pur et 4 alliages Al/Mg contenant entre 2 et 4,5%_{mas} de magnésium.

Chapitre V : Etude préliminaire de l'évolution d'une matrice phospho-magnésienne enrobant de l'aluminium métallique en conditions de stockage

Les échantillons âgés d'environ 550 jours (près de deux ans) sont extraits des réacteurs destinés aux mesures par chromatographie en phase gazeuse après mesure du dégagement de dihydrogène final, et sont photographiés.

Deux solutions de resaturation différentes sont utilisées :

- d'une part, de l'eau ultrapure (résistivité $> 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$),
- d'autre part, une solution simulant la solution porale d'un béton de type CEM V définie dans l'épreuve technique ANDRA [37] et dont le protocole de préparation est présenté au Chapitre III 2.3.

2.2.2 Resaturation des échantillons et suivi de la corrosion

Les lots d'échantillons n°1 et n°2 sont respectivement resaturés avec :

- de l'eau pure à une échéance de 588 jours,
- la solution porale synthétique de type CEM V après 548 j d'évolution.

Les blocs cimentaires (par groupe de 3 ou 4) dans leurs pots en plastique sont dégazés par mise sous vide léger à 30 mbar pendant 1 heure dans une chambre à vide ; la solution de resaturation est introduite dans les pots au-dessus du mortier jusqu'à recouvrir totalement les blocs (environ 2 cm d'eau au-dessus du bloc). Le vide est maintenu dans la chambre pendant 2 heures afin que l'eau remplisse la porosité de la matrice cimentaire. Les échantillons sont extraits, la solution en excès est éliminée et les pots sont réintroduits dans les réacteurs pour mesures de CPG, qui sont à nouveau placés sous atmosphère inerte d'azote selon le protocole décrit au Chapitre III 2.4.1.

L'atmosphère du réacteur est régulièrement analysée par CPG après la resaturation en suivant le protocole déjà présenté afin de mettre en évidence la reprise éventuelle de la production de dihydrogène par les réactions de corrosion.

3 Evolution de l'interface entre les pâtes de ciment MKP et Portland

La minéralogie des pâtes de ciment Portland et MKP au voisinage de l'interface est étudiée afin de mettre en évidence les interactions éventuelles entre les deux matériaux.

3.1 Analyse du solide par DRX

L'interface de contact entre la pâte de ciment MKP et la pâte de ciment Portland est étudiée par diffraction des rayons X afin de déterminer les espèces cristallisées présentes dans chacun des matériaux au voisinage de l'interface. Les diffractogrammes sont acquis sur la surface de chaque pâte après 3 et 8 mois d'évolution. La profondeur de pénétration des rayons X est de l'ordre de 100 μm . Les diffractogrammes sont ensuite comparés à des témoins acquis sur l'échantillon ABIE 8M à cœur des 2 matériaux, dans des zones non perturbées.

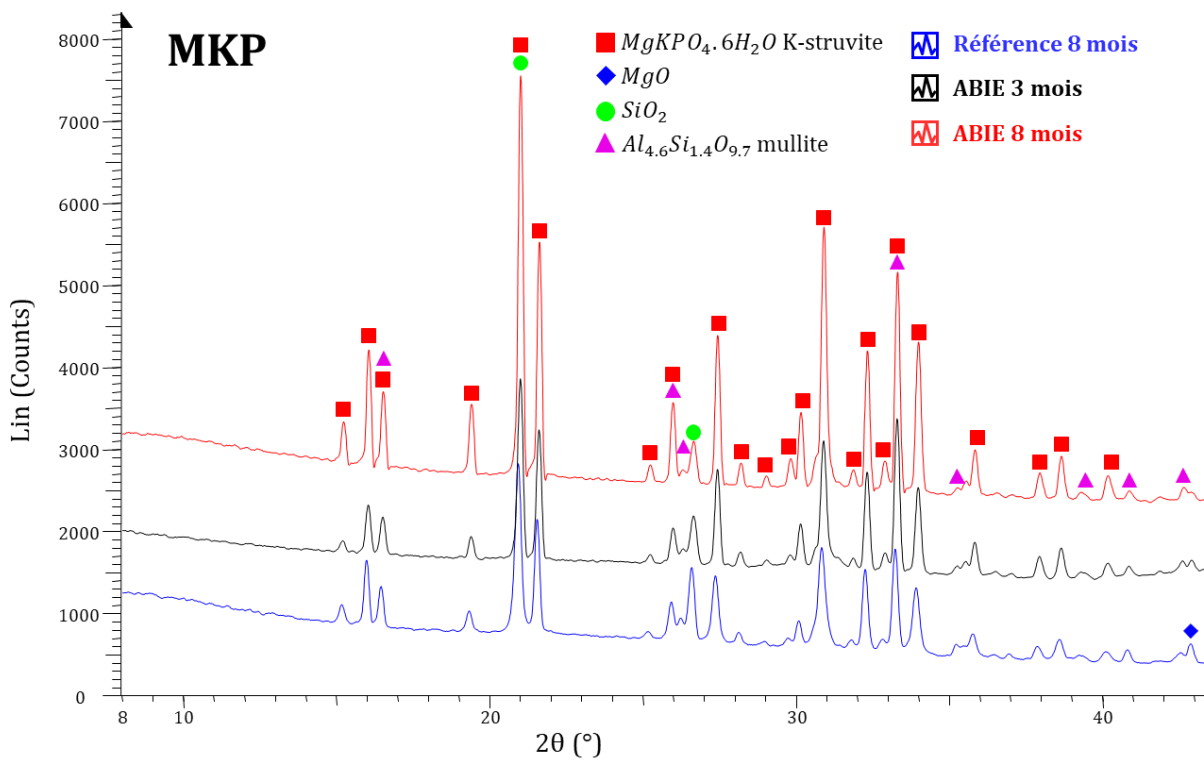


Figure V-7 : diffractogrammes de la pâte de ciment de MKP à cœur et à l'interface après évolution pendant 3 et 8 mois dans la cellule ABIE.

Concernant la pâte de ciment phospho-magnésien (Figure V-7), aucune évolution minéralogique notable n'est mise en évidence au voisinage de l'interface. Les phases cristallisées mises en évidence sont les mêmes que pour le témoin : K-struvite (l'hydrate majoritaire du ciment MKP), silice et mullite (provenant des cendres volantes), et magnésie résiduelle n'ayant pas réagi. Aucun élargissement des pics de K-struvite n'est observé.

La Figure V-8 présente les diffractogrammes de la pâte de ciment Portland. Le diffractogramme de référence établi à cœur du matériau indique que les phases cristallines formées lors de l'hydratation sont de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de l'ettringite $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaSO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, et de la calcite CaCO_3 liée à la carbonatation du matériau. L'hydratation ne semble pas totale car du silicate dicalcique $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$

résiduel (larnite) est observé. Enfin, une forte contribution amorphe est observée, correspondant aux silicates de calcium hydratés (C-S-H).

Les diffractogrammes réalisés à l'interface des expériences ABIE présentent une différence importante par rapport au témoin. Des pics de K-struvite sont observés, indiquant que lors de la désolidarisation entre les deux disques de pâte à la fin de l'expérience, de la K-struvite reste solidaire de la pâte de ciment Portland. Ce résultat peut être expliqué par la bonne adhérence entre matériaux, déjà mentionnée dans la littérature (voir § 1.2).

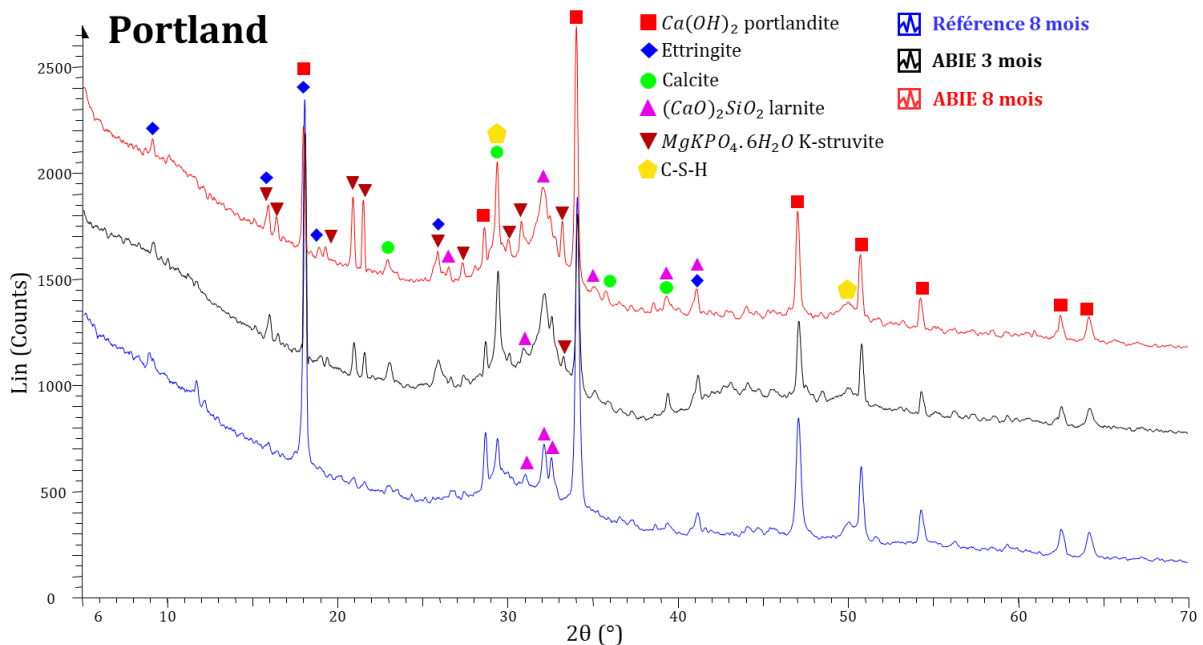
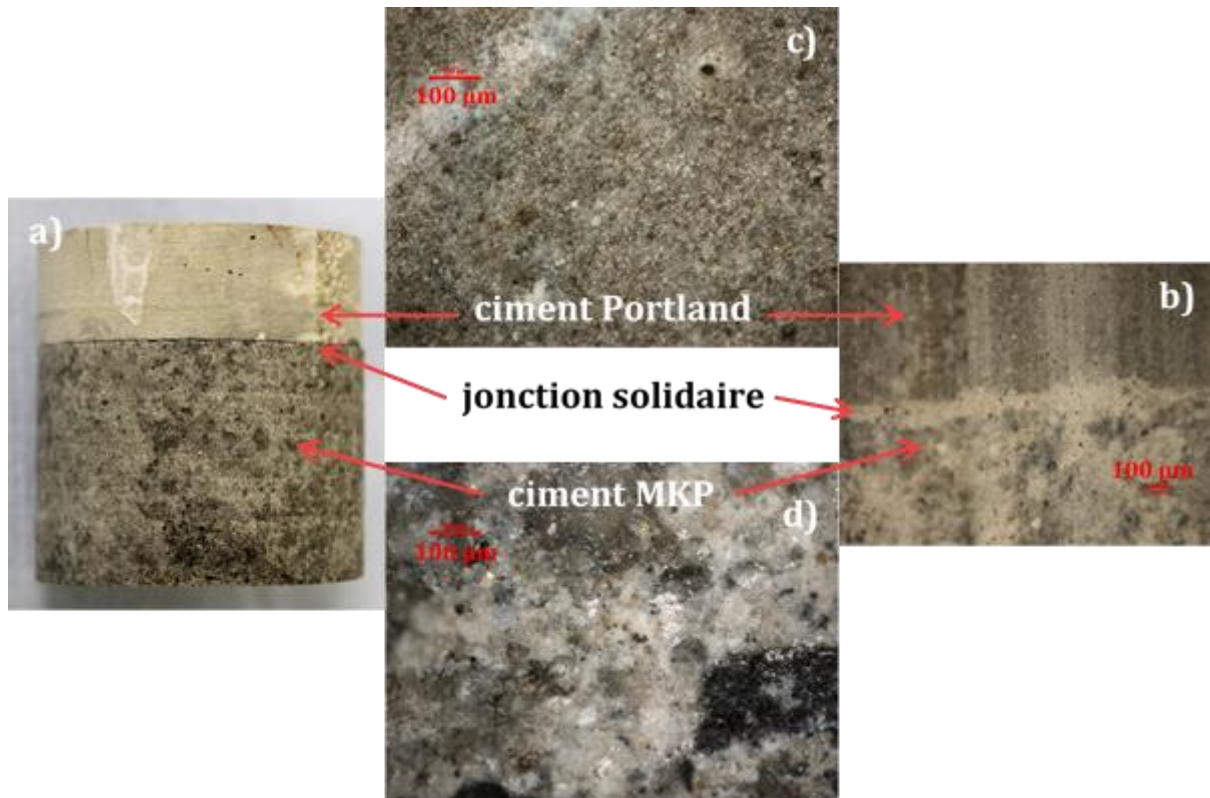


Figure V-8 : diffractogrammes des pâtes de ciment Portland à cœur et à l'interface après évolution pendant 3 et 8 mois dans la cellule ABIE.

3.2 Analyse de l'interface par microscopie

Lors du démantèlement des cellules ABIE, les deux disques de pâte cimentaire sont solidaires et composent donc un assemblage (Figure V-9 a et b). Cependant, lors de la phase de découpe à la scie à fil de l'assemblage, les contraintes mécaniques générées entraînent la désolidarisation des deux disques de pâte.

Les surfaces de contact sont observées au microscope optique (Figure V-9 c et d pour l'échantillon ABIE 3 mois). La surface de la pâte de ciment Portland apparaît assez lisse tandis que celle de la pâte de ciment MKP est plus rugueuse et présente une porosité plus importante.



Une section polie réalisée dans les deux matériaux est alors caractérisée par MEB-EDX afin d'étudier la composition des matériaux dans la profondeur depuis leur interface de contact. Après 3 mois dans la cellule ABIE (Figure V-10), l'observation de la pâte de ciment phospho-magnésien (à droite) révèle la présence de nombreuses cendres volantes, principalement composées de silice (en vert), quelques-unes étant riches en oxyde de calcium (en rouge), qui représente 7%_{mas} des cendres (voir Chapitre II 3.1). Des particules de magnésie résiduelle sont observées, avec une dimension bien inférieure à celle des cendres. De nombreux amas de cristaux aciculaires riches en potassium, magnésium et phosphore, attribués à la K-struvite sont également présents. Aucune évolution de composition et de microstructure n'est mise en évidence au voisinage de l'interface.

Du côté opposé de l'interface, la pâte de ciment Portland présente des phases anhydres du clinker (silicate dicalcique principalement selon les analyses par DRX) n'ayant pas réagi (en gris clair sur l'image BSE, et rouge clair sur la cartographie élémentaire). Des zones avec une concentration élevée en aluminium et/ou fer (non présentés ici) sont observées, pouvant correspondre aux phases C3A et C4AF du clinker ou à l'ettringite observée par DRX. Les phases hydratées, de couleur gris plus foncé sur l'image BSE sont principalement constituées de C-S-H et de portlandite (en vert et rouge foncé sur la cartographie élémentaire). Le résultat le plus marquant est l'observation d'une couche enrichie en phosphore à l'interface avec la pâte de ciment phospho-magnésien. Un léger enrichissement en oxygène est également mesuré, et du calcium est également présent. Par contre, aucun enrichissement en potassium et magnésium n'est observé (Figure V-11). Cette couche possède une épaisseur de l'ordre de 5 µm et pourrait être composée d'une phase de type hydroxyapatite (stœchiométrique ou déficiente en calcium) ou d'un phosphate de calcium amorphe précurseur de l'hydroxyapatite, dont la formation a été observée lors de l'hydratation d'une pâte de ciment Portland en présence d'une solution riche en phosphates [196, 197]. Aucune phase phosphatée n'a été mise en évidence par diffraction des rayons X,

Chapitre V : Etude préliminaire de l'évolution d'une matrice phospho-magnésienne enrobant de l'aluminium métallique en conditions de stockage

ce qui peut s'expliquer par son caractère amorphe ou nanocristallin, mais aussi par la faible épaisseur de la couche formée. Enfin, à proximité de l'interface, aucun appauvrissement, par exemple en calcium, n'est observé.

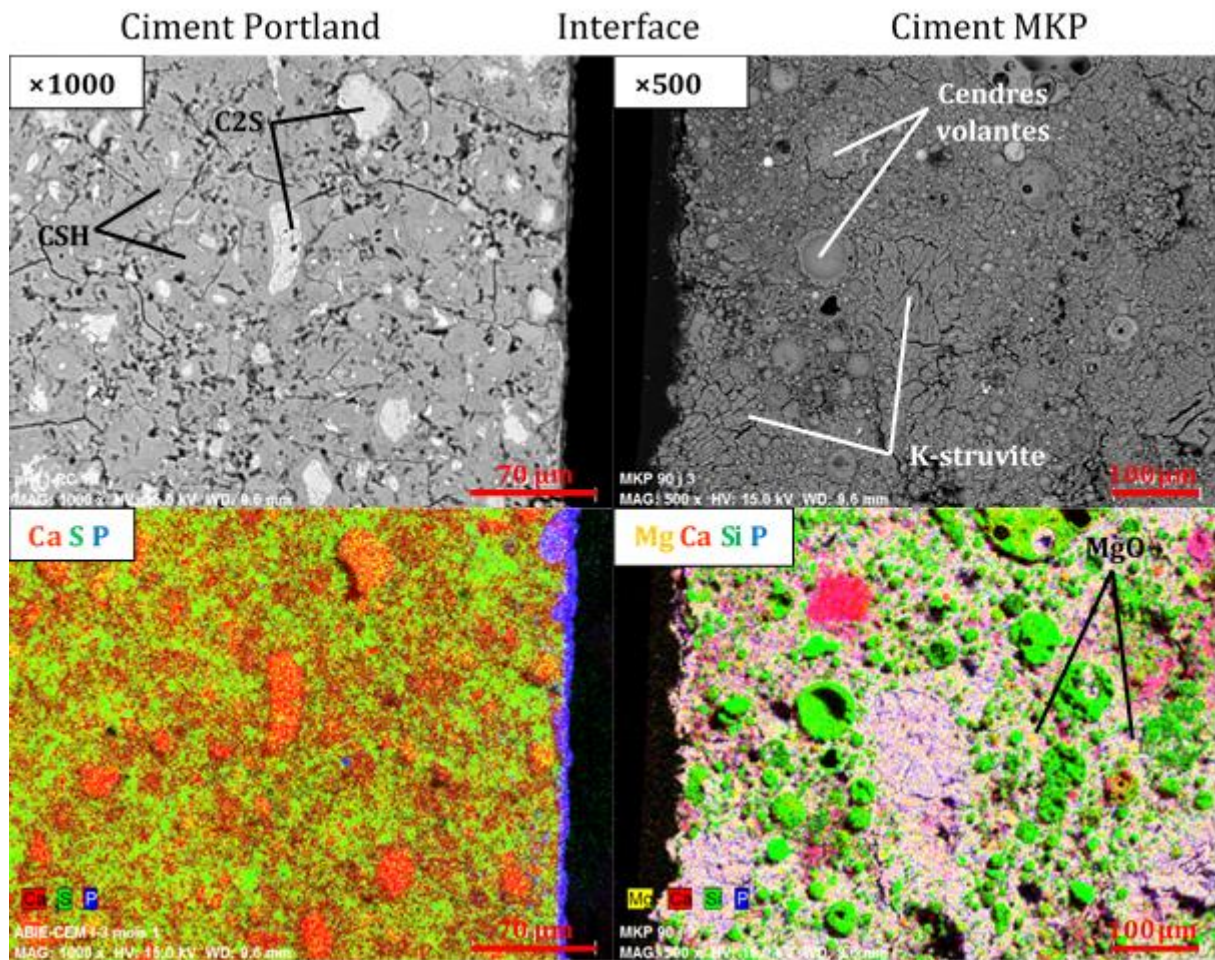


Figure V-10 : section polie de l'assemblage ayant évolué 3 mois en cellule ABIE observée par MEB-EDX – à gauche : pâte de ciment Portland, à droite : pâte de ciment MKP. Haut : images en électrons rétrodiffusés, bas : cartographies élémentaires.

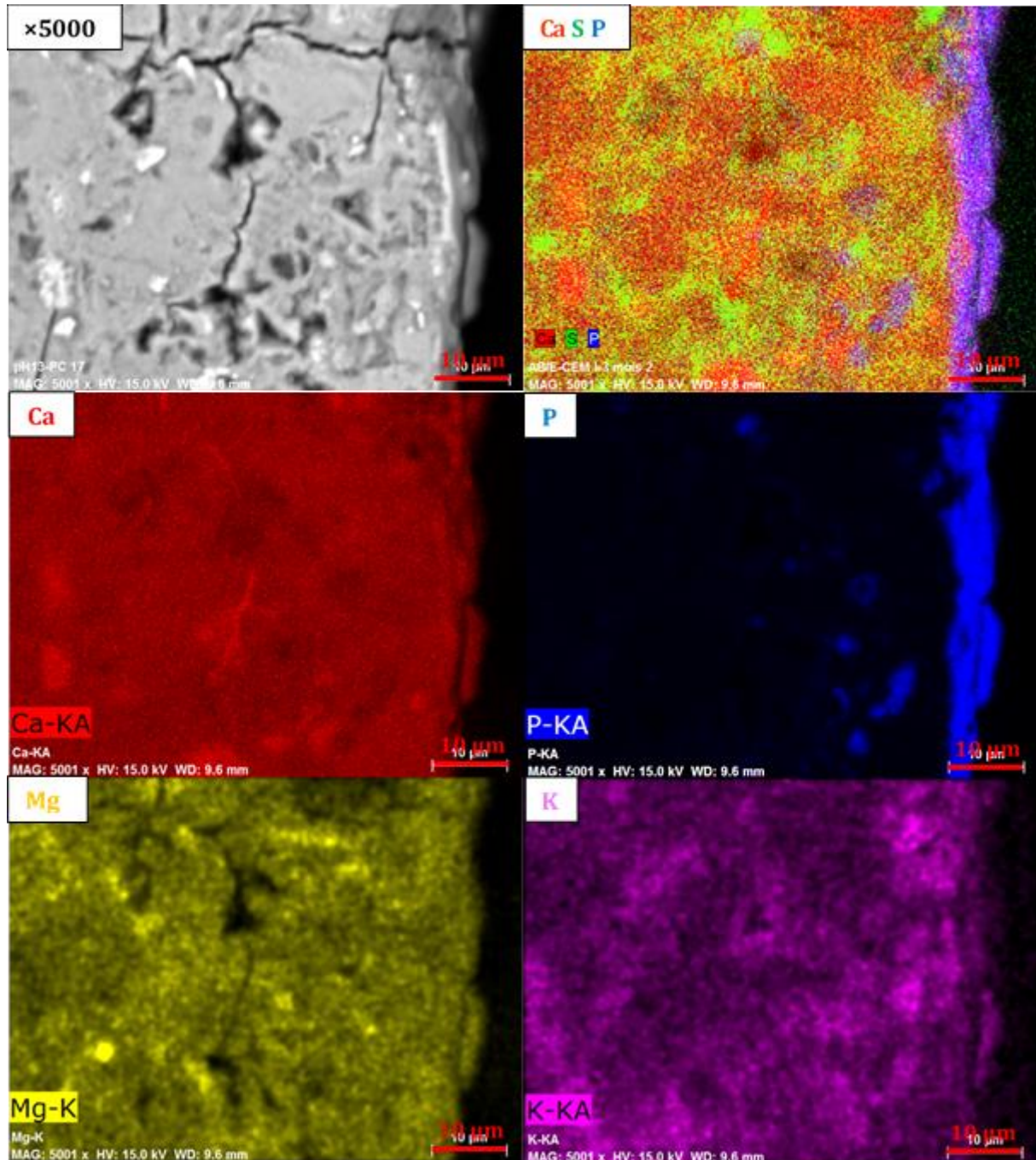


Figure V-11 : section polie de l'échantillon ABIE 3 mois observée par MEB-EDX –pâte de ciment Portland. Gauche haut : image en électrons rétrodiffusés, droite haut : cartographie élémentaire générale. Milieu et bas : cartographies élémentaires.

Les observations MEB-EDX ont également été réalisées sur l'assemblage en contact pendant 8 mois, dont 4 mois avec resaturation des porosités avec des solutions porales synthétiques (Figure V-12).

La surface en contact du disque de pâte de ciment Portland présente des zones comportant du magnésium, du potassium, du phosphore ainsi que des particules siliceuses de cendres volantes : il s'agit de fragments de pâte de ciment MKP ayant adhéré à la surface. Ce résultat confirme à nouveau la bonne adhérence entre les deux matériaux.

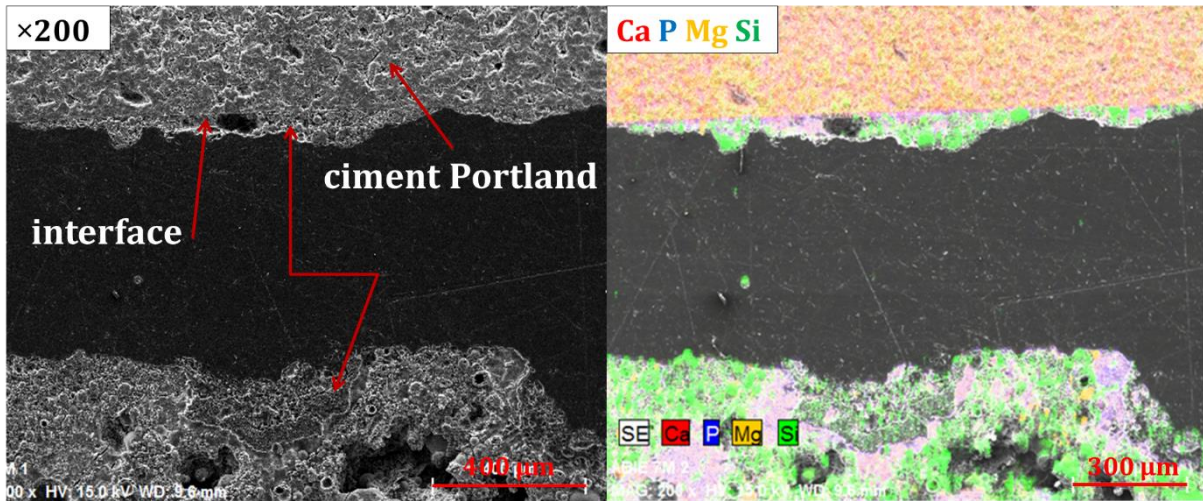


Figure V-12 : section polie de l'assemblage ayant évolué 8 mois en cellule ABIE observée par MEB-EDX. Gauche : image en électrons rétrodiffusés, droite : cartographie élémentaire.

L'interface présente également une zone enrichie en calcium et phosphore (Figure V-13) d'une épaisseur de l'ordre de 5 µm, similaire à celle observée après 3 mois d'évolution. Du calcium est présent plus en profondeur dans la pâte de ciment MKP, il semble donc que celui-ci ait diffusé vers ce matériau sur quelques dizaines de µm.

Une étude complémentaire serait nécessaire afin de mieux caractériser le/les phosphate(s) de calcium se formant à l'interface. Pour ce faire, la diffraction des rayons X par incidence rasante, ainsi que des analyses spectroscopiques (RMN, Raman IR-TF) pourraient être mises en œuvre.

L'évolution de l'interface entre des pâtes de ciments Portland et MKP en contact pendant plusieurs mois est limitée sur quelques dizaines de micromètres. L'étude minéralogique indique que de la K-struvite est présente à la surface de la pâte de Portland. Les observations microscopiques montrent également que lorsque les deux pâtes de ciment sont désolidarisées, de la pâte de ciment MKP reste adhérente sur la surface Portland, confirmant la forte adhérence entre ces deux matériaux.

Cette adhérence entre les deux disques solides pourrait être liée à la formation d'une couche de phosphate de calcium d'environ 5 µm d'épaisseur à l'interface entre les matériaux, enrichie en calcium provenant du Portland et en phosphore provenant du MKP. Une espèce telle que l'hydroxyapatite, ou son précurseur le phosphate de calcium amorphe, pourrait donc se former par réaction entre le calcium provenant de la pâte de ciment Portland et les phosphates apportés par la pâte de ciment phospho-magnésien.

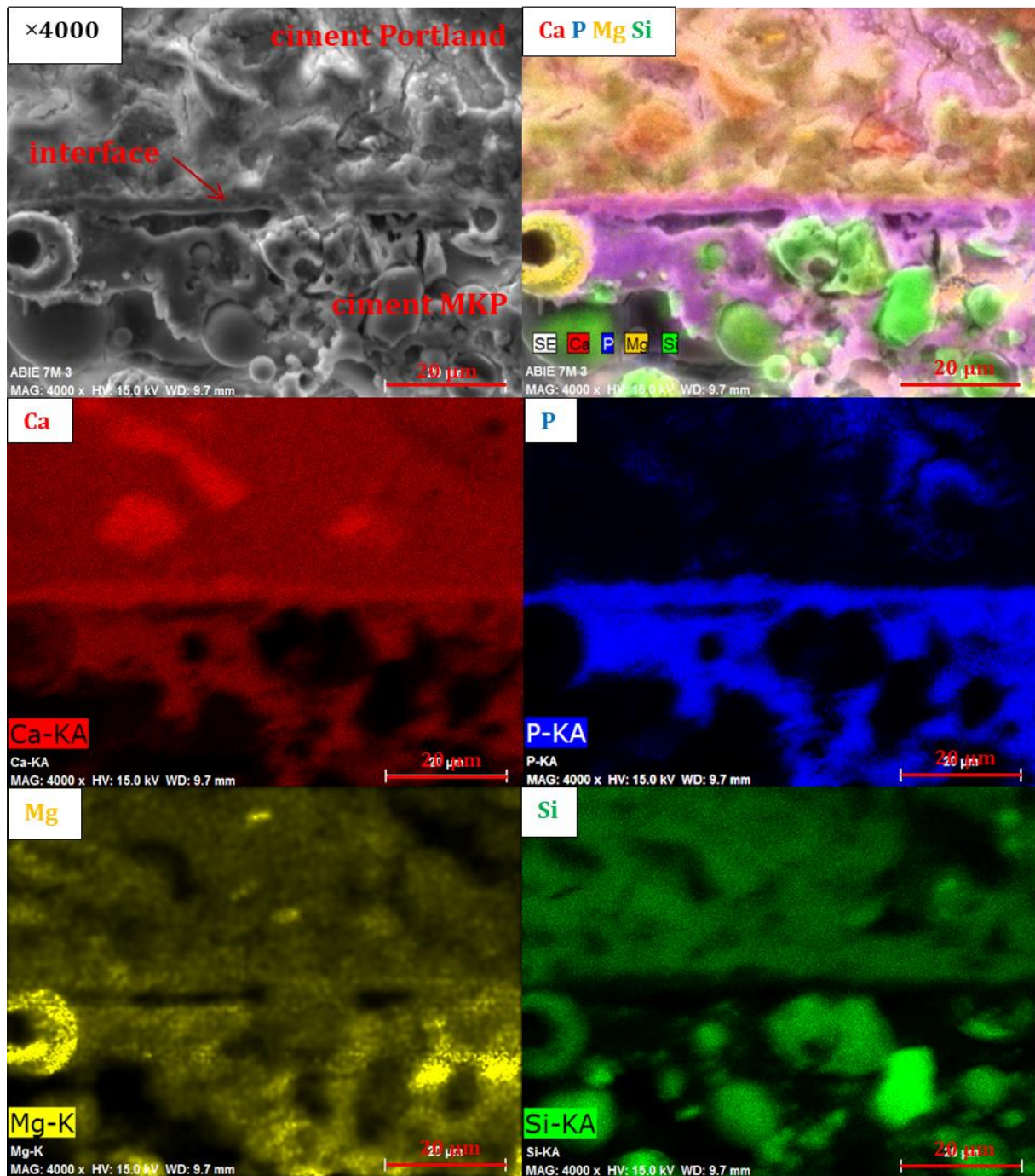


Figure V-13 : section polie de l'assemblage ayant évolué 8 mois en cellule ABIE observée par MEB-EDX. Gauche haut : image en électrons secondaires, droite : cartographie élémentaire.

4 Resaturation en eau d'un mortier MKP conditionnant des métaux réactifs

Des échantillons de mortier MKP contenant des pièces métalliques en alliages Al/Mg et âgés d'environ 2 ans sont resaturés avec de l'eau pure et une solution alcaline simulant la solution porale d'un béton à base de CEM V. L'objectif est de déterminer l'impact de cet apport d'eau sur le processus de corrosion.

4.1 Resaturation du colis de déchets par de l'eau pure

Le dégagement de dihydrogène mesuré après resaturation du mortier MKP par de l'eau pure pour les différents métaux et alliages étudiés est présenté sur la Figure V-14.

Pour rappel, les expériences de suivi de la corrosion en mortier MKP par CPG et SIE (Chapitre IV 5) ont montré que le dégagement de H_2 est fortement ralenti après un an d'évolution, pour tous les métaux et alliages étudiés. Cela n'est pas dû à un épuisement du métal à corroder, même dans le cas du magnésium. Deux hypothèses ont été envisagées pour expliquer cette évolution :

- (i) la consommation de l'eau par la réaction du ciment et les processus de corrosion, et
- (ii) la précipitation d'une couche protectrice d'une phase phosphatée telle que la K-struvite ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$).

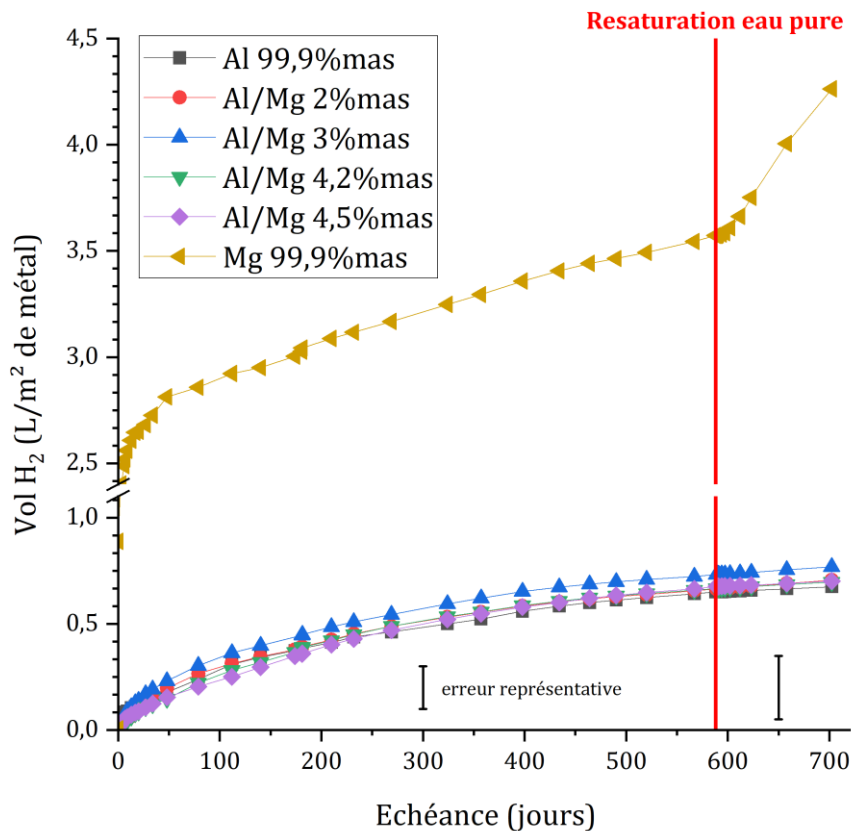


Figure V-14 : influence de la resaturation par de l'eau pure du mortier MKP sur la production de H_2 normalisée due à la corrosion de Mg, Al et des alliages Al/Mg ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Dans le cas de l'aluminium pur et des alliages Al/Mg, aucune reprise du dégagement de gaz ne se produit après la resaturation en eau des échantillons. L'évolution du volume cumulé de H_2 produit reste dans la continuité de celle observée avant la resaturation en eau : cette dernière n'a donc aucun effet sur le dégagement de gaz de corrosion. La passivation du métal semble donc être la cause principale de l'arrêt de la corrosion. Ce résultat est cohérent avec les observations à court terme de Perona *et al* [91], qui ont étudié la corrosion d'Al et de l'alliage Al/Mg 3% dans un mortier MKP immergé dans de l'eau déminéralisée. A court terme, même avec cet excès d'eau, une diminution du courant de corrosion est observée, ce qui indique que le ralentissement de la corrosion est au moins partiellement lié à un phénomène de passivation des métaux conditionnés dans le mortier.

Inversement, sur la Figure V-14, une nette augmentation de la production de H_2 est observée après la resaturation du mortier MKP contenant du magnésium pur. Cela signifie dans ce cas que le ralentissement de la corrosion observé précédemment était dû, au moins en partie, à l'épuisement de l'eau. Un apport d'eau extérieur provoque donc une reprise de la corrosion.

4.2 Resaturation du colis de déchets par une solution cimentaire de type Portland

La Figure V-15 présente les volumes de dihydrogène relâchés dans le cas de la resaturation des mortiers par une solution alcaline, de composition conforme à l'épreuve technique E.T.063 de l'ANDRA [37].

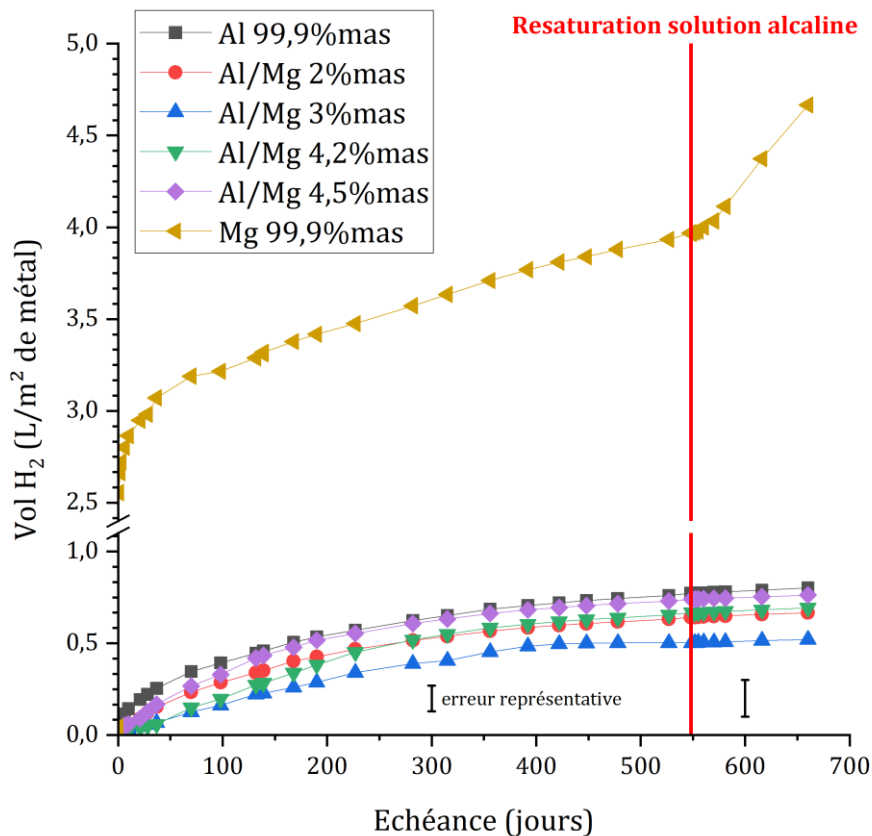


Figure V-15 : influence de la resaturation par une solution alcaline du mortier MKP sur la production de H_2 normalisée due à la corrosion de Mg, Al et des alliages Al/Mg ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ$).

La modification de la composition de la solution de resaturation ne modifie pas les résultats obtenus :

Chapitre V : Etude préliminaire de l'évolution d'une matrice phospho-magnésienne enrobant de l'aluminium métallique en conditions de stockage

- Le dégagement de H₂ résultant de la corrosion de l'aluminium et de ses alliages n'est pas modifié par la resaturation par la solution alcaline, témoignant d'une bonne passivation du métal ;
- Au contraire, une reprise de la corrosion est clairement établie dans le cas du magnésium. La vitesse de reprise du dégagement de dihydrogène est identique dans les deux cas, avec 0,7 L/m² de H₂ produit en 100 jours après la resaturation.

Dans la matrice phospho-magnésienne, la composition de la solution porale est principalement gouvernée par les équilibres de précipitation-dissolution avec les hydrates. Le volume de solution alcaline introduit par la resaturation est relativement faible (au maximum, correspondant aux 18% de porosité ouverte du mortier MKP, soit 18 mL pour un échantillon de mortier de 100 mL) et vraisemblablement insuffisant pour modifier la nature des équilibres mis en jeu. En d'autres termes, la matrice phospho-magnésienne possède un pouvoir tampon suffisant pour contrebalancer l'apport d'hydroxydes alcalins par la solution de resaturation, de sorte que la composition de la solution porale est finalement peu modifiée. Afin que le caractère alcalin de la solution de resaturation intervienne, il serait certainement nécessaire que l'échantillon soit en contact avec un très grand volume de solution alcaline conduisant à la déstabilisation de la K-struvite.

L'étude de la production de dihydrogène après resaturation d'un mortier phospho-magnésien enrobant de l'aluminium, du magnésium ou des alliages Al/Mg fournit des éléments permettant de préciser l'origine du fort ralentissement de la corrosion observé lorsque l'hydratation du ciment progresse. Que la solution de resaturation soit de l'eau pure ou une solution fortement alcaline, il n'y a pas de reprise de corrosion constatée pour l'aluminium pur et les 4 alliages Al/Mg étudiés ; il semble donc que la corrosion ralentisse du fait de la passivation des métaux conditionnés. Inversement, dans le cas du magnésium pur, une reprise de la corrosion est observée quelle que soit la solution utilisée, indiquant que la consommation de l'eau disponible est à l'origine de la diminution de la vitesse de corrosion. Ceci confirme que le magnésium pur est réactif dans un mortier MKP et subit une corrosion active, tandis que pour l'aluminium pur et les alliages Al/Mg un phénomène de corrosion passive se produit.

5 Bilan de l'étude

En stockage, la matrice phospho-magnésienne pourrait se trouver en contact ou à proximité de matériaux élaborés à partir de ciment Portland et caractérisés par une forte alcalinité. Des premières expériences ont été conduites pour déterminer son comportement dans un tel environnement. La mise en contact de disques constitués de pâtes de ciment MKP et Portland ayant atteint une hydratation avancée permet de montrer que, dans des conditions de diffusion pure, l'interaction entre ces milieux chimiques différents est limitée à quelques dizaines de micromètres autour de l'interface. L'adhérence entre les deux matériaux est très forte, et une couche d'environ 5 μm d'épaisseur se forme à l'interface. Celle-ci est composée principalement d'un phosphate de calcium, qui pourrait correspondre à l'hydroxyapatite ou à un phosphate de calcium amorphe précurseur.

De plus, à long terme, le réseau poreux de la matrice de conditionnement, partiellement désaturé par les réactions d'hydratation du ciment, est amené à se resaturer par diffusion d'eau de site ou d'une solution alcaline ayant préalablement percolé au travers d'ouvrages en béton. L'influence de cette resaturation sur la corrosion du métal enrobé dans la matrice phospho-magnésienne a été étudiée en considérant deux solutions : de l'eau déminéralisée, ou une solution alcaline simulant la solution porale d'un béton à base de CEM V. Dans le cas d'aluminium pur ou des alliages Al/Mg, la resaturation ne provoque pas de reprise de corrosion, quelle que soit la composition de la solution utilisée. Ce résultat indique que le ralentissement de la corrosion observé au cours du temps pour ces métaux n'est pas lié à un manque d'eau, mais à leur passivation. Dans le cas du magnésium, la resaturation de la porosité induit une reprise de la corrosion, ce qui indique que ce métal n'est pas passivé, et que le ralentissement de la corrosion observé lorsque le matériau est conservé en conditions endogènes est lié à la consommation de l'eau par les réactions d'hydratation du ciment.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse répondait à un double objectif :

- évaluer l'intérêt des ciments phospho-magnésiens pour le conditionnement de déchets radioactifs de faible ou moyenne activité contenant des alliages Al/Mg en déterminant la réactivité de ces derniers dans un tel milieu,
- compléter les connaissances sur le ciment phospho-magnésien et ses propriétés dans le cadre d'un stockage de déchets radioactifs.

L'étude a été menée sur des systèmes de complexité croissante (Figure F-1) et a permis d'apporter des éléments de réponse aux questions soulevées à la fin du premier chapitre de ce manuscrit.

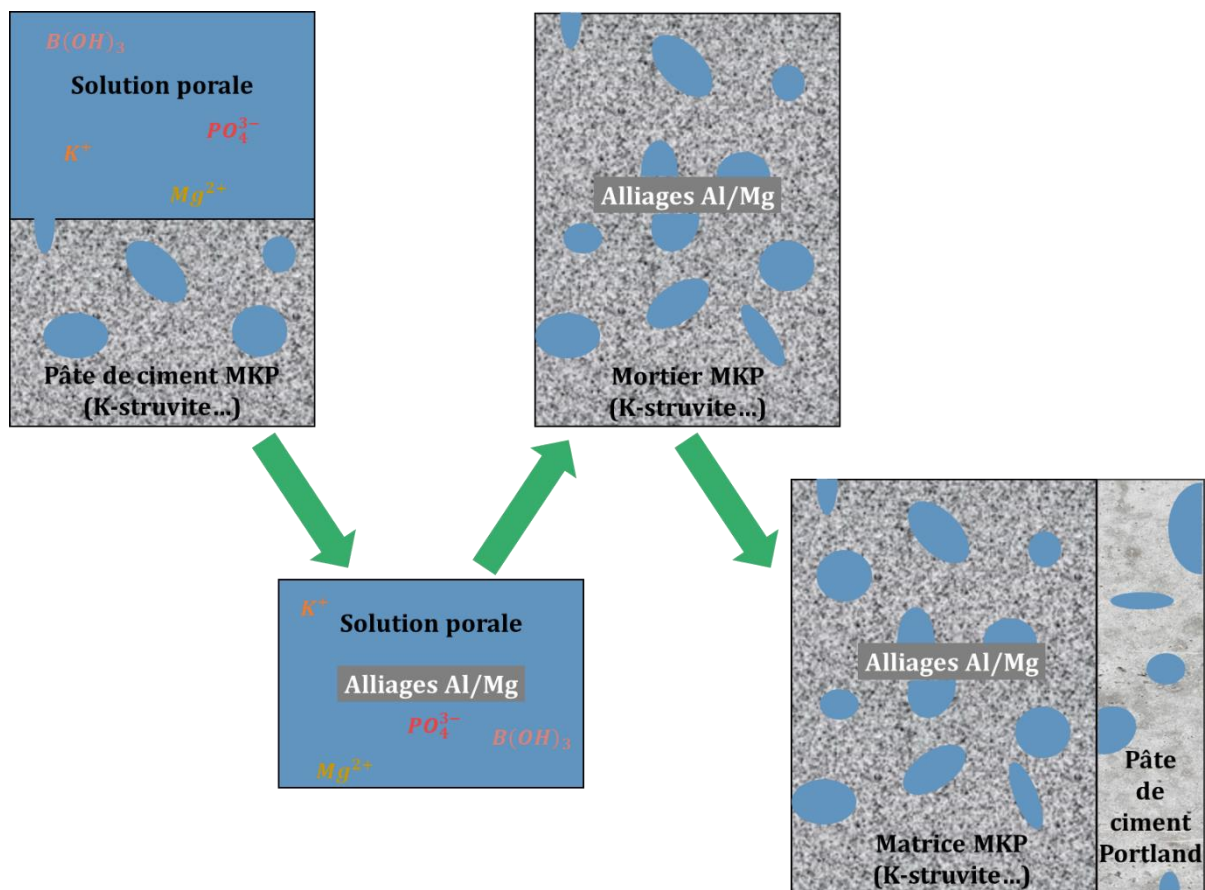


Figure F-1 : structure globale cette étude de la corrosion des alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien.

① Quelle est la composition de la solution interstitielle d'une pâte de ciment phospho-magnésien ?

La composition de la solution porale d'une pâte de ciment MKP a été étudiée afin de compléter les données très limitées de la littérature.

La comparaison de trois protocoles expérimentaux a permis de préciser leur impact sur la composition des solutions porales extraites. L'extraction par lixiviation de la pâte de ciment permet d'obtenir une

valeur fidèle de pH, mais les concentrations mesurées des espèces dissoutes sont bien inférieures à celles des solutions porales extraites par pressage en raison d'un effet de dilution. Celui-ci est limité dans le protocole d'extraction par resaturation de la porosité, de sorte que les concentrations mesurées se rapprochent de celles du protocole d'extraction, mais restent légèrement inférieures. La construction d'un modèle statistique a permis d'établir des facteurs de correction grâce auxquels il est possible de corriger cet effet du protocole d'extraction.

Le pH de la solution porale d'une pâte de ciment MKP augmente rapidement dans les premiers jours d'hydratation puis se stabilise. La valeur au plateau tend à augmenter lorsque le rapport e/c croît dans l'intervalle 0,51 - 1. La solution présente une force ionique élevée, les concentrations totales en K et P dépassant 1 mol/L au jeune âge. Elles décroissent lorsque l'avancement de l'hydratation et le rapport e/c augmentent. Les concentrations en magnésium restent inférieures de 2 ordres de grandeur à celles du phosphore et du potassium. Des simulations thermodynamiques effectuées sur le système MKP conduisent aux mêmes évolutions de pH et de concentrations en fonction du rapport e/c . Cependant, les concentrations calculées à l'équilibre thermodynamique sont environ 10 fois inférieures à celles mesurées expérimentalement. Les solutions extraites expérimentalement sont donc hors équilibre, sursaturées par rapport aux phases minéralogiques formées, même après plus de 160 jours d'hydratation. La pâte de ciment MKP se distingue donc de la pâte de ciment Portland dont la solution porale est très rapidement à l'équilibre thermodynamique avec les hydrates [148]. Ce résultat souligne le rôle important de la cinétique dans le processus d'hydratation du ciment phospho-magnésien, avec une précipitation des hydrates qui semble limitante par rapport à la dissolution des réactifs. Il est à noter par ailleurs que la description de l'assemblage minéralogique formé au cours de l'hydratation nécessiterait d'être améliorée. Les analyses RMN suggèrent en effet la présence de phases cristallines secondaires en faible quantité qui pourraient être de type $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, et de phases amorphes phosphatées. Une fraction du calcium et du silicium, apportés par les cendres volantes, et du bore précipite par ailleurs, sans qu'il soit possible de définir sous quelle forme. Des études complémentaires seraient nécessaires pour identifier ces phases, ce qui pourrait permettre ensuite d'améliorer la modélisation du système MKP.

② Comment la composition de la solution porale de la pâte de ciment MKP influe-t-elle sur la corrosion des alliages Al/Mg ?

Plusieurs techniques expérimentales ont été considérées afin de mesurer la vitesse de corrosion de l'aluminium et des alliages Al/Mg en solution. La vitesse de corrosion aqueuse, acquise par chromatographie en phase gazeuse, et la vitesse de corrosion totale, mesurée par impédance électrochimique, sont concordantes. Cela valide le caractère aqueux de la corrosion dans ce système, et ces deux techniques expérimentales sont mises en œuvre dans cette étude.

Le comportement de l'aluminium en solution représentative d'une pâte de ciment MKP dépend de la concentration en phosphate de potassium. Moins la solution est concentrée en phosphate de potassium, moins la corrosion est importante ; ainsi, dans la solution la plus concentrée un phénomène de corrosion par piqûres est observé, tandis qu'une passivation homogène de la surface métallique est mise en évidence dans une solution à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite. Des études complémentaires seraient nécessaires pour expliquer ce résultat. Des hypothèses à investiguer seraient celles de l'augmentation de la solubilité de l'aluminium Al^{+III} par suite de la formation d'un complexe avec les phosphates, ou de l'influence de la concentration de la solution sur la formation et la croissance des cristaux de phosphate.

L'acide borique a également un effet important sur le processus de corrosion de l'aluminium, qui semble dépendre de la concentration en phosphate de potassium de la solution, et dont le mécanisme reste à élucider. En présence de concentrations élevées en phosphate de potassium, l'ajout d'acide borique

réduit le dégagement de dihydrogène par un facteur 2. Le bore pourrait modifier la nature de la phase solide formée, ou favoriser son caractère amorphe et donc protecteur. Dans les solutions moins concentrées en phosphate de potassium, l'effet du bore est opposé, avec un dégagement de dihydrogène multiplié par 6 au plateau de passivation. Dans ces conditions, l'acide borique pourrait contribuer à augmenter la solubilité de l'aluminium dissous, par exemple par formation du complexe $Al(OH)_3OB(OH)_2^-$. L'aluminium est passivé totalement dans les deux cas, mais, en l'absence d'acide borique, la couche formée est plus fine (50 à 100 nm, contre 200 à 500 nm). Les analyses des produits de corrosion mises en œuvre ne permettent pas la quantification du bore du fait de son faible numéro atomique ; il n'est donc pas possible de conclure quant à la présence du bore dans la couche de passivation. Des techniques quantitatives d'analyse du bore, telles que la spectrométrie de masse à décharge lumineuse, pourraient être mises en œuvre afin de préciser le rôle de cet élément.

Les observations réalisées sur l'aluminium en fonction de la composition de la solution porale sont également constatées pour les alliages Al/Mg.

③ La corrosion des alliages Al/Mg dans un mortier de ciment phospho-magnésien est-elle affectée par la teneur en magnésium dans l'alliage ? Quels sont les processus de corrosion mis en jeu ?

Dans les solutions porales synthétiques représentatives de différents stades de l'hydratation d'une pâte de ciment MKP, les alliages Al/Mg comportant jusqu'à 5%_{mas} de Mg ont des vitesses de corrosion plus élevées que l'aluminium. Ainsi, à l'échéance de 28 jours, ces vitesses sont respectivement 5 et 3 fois plus importantes pour les alliages Al/Mg 3 %_{mas} et Al/Mg 4,5 %_{mas}. Ce résultat montre par ailleurs qu'il n'y a pas de corrélation directe entre la vitesse de corrosion et la teneur en magnésium. Dans la solution calculée à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite, les alliages sont totalement passivés, comme l'aluminium, mais la couche de passivation est 2 à 4 fois plus épaisse. Ces résultats nécessitent confirmation avec un meilleur contrôle de la température lors de la corrosion, celle-ci étant ayant une forte influence sur les vitesses de corrosion.

En matrice cimentaire, les mêmes techniques analytiques de suivi de la corrosion sont mises en œuvre. La teneur en magnésium des alliages Al/Mg étudiés n'a pas d'influence significative sur le volume cumulé de dihydrogène produit sur 1 an, directement mesuré par chromatographie en phase gazeuse. Cette technique ne renseigne que sur la vitesse de corrosion aqueuse de l'aluminium et du magnésium. Au contraire, la vitesse de corrosion déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique prend en compte tous les processus électrochimiques, conduisant ou non à la formation de dihydrogène. Dans le cas de l'aluminium, la bonne concordance des vitesses de corrosion aqueuse et totale des deux techniques indique que la corrosion est essentiellement aqueuse. Dans le cas des alliages Al/Mg, un écart est observé entre les deux techniques, avec une vitesse de corrosion calculée à partir des résultats de SIE significativement supérieure à celle déduite des mesures de dihydrogène. Ce résultat suggère l'existence d'un autre processus d'oxydation des alliages sans formation de dihydrogène, qui n'est pas simplement lié à leur teneur en magnésium. Une étude complémentaire serait nécessaire pour déterminer l'influence des impuretés et de la microstructure des alliages Al/Mg sur le mécanisme de corrosion. En particulier, le rôle des intermétalliques riches en fer et du manganèse doit être précisé, ainsi que celui du dioxygène dissous dans la solution porale.

Au contraire, le magnésium pur est fortement corrodé dans la matrice MKP. Son potentiel OCP reste toujours inférieur au potentiel de réduction de l'eau. Néanmoins, la libération de dihydrogène tend à ralentir avec le temps. La consommation d'eau par le processus d'hydratation limite probablement le processus de corrosion, car la resaturation en eau de la porosité de la matrice cimentaire provoque une reprise de la corrosion.

④ Est-il possible de mettre en évidence le phénomène de passivation de l'aluminium dans un mortier de ciment phospho-magnésien ? Si tel est le cas, quels sont les produits de corrosion formés dans la couche de passivation ?

Lors de l'étude de la corrosion de l'aluminium et des alliages Al/Mg en mortier MKP, il n'a pas été possible d'observer par microscopie électronique à balayage si une couche de produit de passivation se forme à l'interface entre le métal et la matrice cimentaire. L'emploi de techniques d'analyses plus précises serait nécessaire, mais resterait compliqué au vu des caractéristiques très hétérogènes de l'interface.

Comparé aux expériences de corrosion en solutions porales synthétiques, le dégagement de H_2 dans le mortier MKP, normalisé par rapport à la surface métallique initiale, est bien plus petit. Cependant, en tenant compte de la seule fraction de la surface métallique en contact avec la solution contenue dans la porosité du mortier MKP, le dégagement de dihydrogène mesuré dans le mortier devient comparable à celui mesuré dans la solution à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite et comportant de l'acide borique.

Ainsi, la corrosion de l'aluminium pur dans le mortier MKP serait équivalente à celle constatée dans cette solution, pour laquelle une passivation totale de la surface a été mise en évidence. Pour l'aluminium pur, l'épaisseur de la couche continue varie de 200 à 500 nm à 69 j d'immersion, et une étude XPS menée sur la surface a permis d'identifier la formation d'un phosphate d'aluminium et potassium dont la stœchiométrie pourrait correspondre à celle de la phase $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Dans le cas des alliages Al/Mg comportant 3 et 4,5 %_{mas} de Mg, la couche de passivation est 2 à 4 fois plus épaisse selon les observations MET. Sa composition en surface reste cependant proche de celle de la phase $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. La synthèse de cette phase pure permettrait de comparer les analyses XPS obtenues sur les échantillons corrodés avec cette référence afin de confirmer la nature du solide formé.

Il est enfin montré que le ralentissement de la corrosion observé dans le mortier n'est pas dû à un manque d'eau nécessaire pour la réaction de corrosion. En effet, la resaturation de la porosité de la matrice cimentaire par de l'eau pure ou alcaline ne provoque pas de reprise de corrosion. Ce résultat confirme que le ralentissement de la corrosion observé au cours du temps pour l'aluminium et les alliages Al/Mg conditionnés dans le mortier MKP est dû à la passivation de la surface métallique. Ceci apporte des éléments importants concernant l'évolution du colis de déchets radioactifs lors de la resaturation du site de stockage par diffusion d'eau.

⑤ Comment évolue un mortier de ciment phospho-magnésien au contact d'un matériau cimentaire de type Portland ?

En stockage, la matrice phospho-magnésienne pourrait se trouver en contact ou à proximité de matériaux élaborés à partir de ciment Portland et caractérisés par une forte alcalinité. La mise en contact de disques constitués de pâtes de ciment MKP et Portland ayant atteint une hydratation avancée a permis de montrer que, dans des conditions de diffusion pure, l'interaction entre ces milieux chimiques différents est limitée à quelques dizaines de micromètres autour de l'interface au terme des 8 mois d'essai. L'adhérence entre les deux matériaux est forte, et une couche d'environ 5 μm d'épaisseur se forme à l'interface. Celle-ci est composée principalement d'un phosphate de calcium, qui pourrait correspondre à l'hydroxyapatite ou à un phosphate de calcium amorphe précurseur. Des caractérisations supplémentaires sont nécessaires pour confirmer la nature du solide formé. Les résultats expérimentaux obtenus pourraient également servir de données d'entrée pour une modélisation couplée chimie – transport de l'évolution de l'interface. Il est à souligner que l'étude de conditions de dégradation plus

Conclusions et perspectives

pénalisantes pour le matériau MKP, telles que la lixiviation par une solution alcaline, actuellement menée dans le cadre du projet européen PREDIS, permettra de compléter cette étude.

Enfin, le comportement d'un matériau cimentaire MKP au contact d'un conteneur de déchets en acier, pouvant engendrer un phénomène de corrosion galvanique avec les déchets métalliques conditionnés, serait également une problématique à explorer.

Liste des figures et tableaux

Figure 0–1 : Influence du pH sur la vitesse de corrosion de l'aluminium	11
Figure 0–2 : diagramme potentiel-pH pour le magnésium.	12
Figure I–1 : origine des déchets radioactifs selon le secteur les ayant produits (PNGMDR).....	16
Figure I–2 : catégorisation française des déchets nucléaires et modes de gestion affiliés.....	17
Figure I–3 : colis de déchets vitrifié, cimenté et bitumé.....	18
Figure I–4 : schéma de fonctionnement d'un réacteur UNGG	20
Figure I–5 : cartouche de combustible du réacteur UNGG de Saint-Laurent 2.....	21
Figure I–6 : description des opérations de dégainage des combustibles usés des réacteurs UNGG.	22
Figure I–7 : déchets en aluminium et alliages Al/Mg entreposés au CEA Marcoule.....	23
Figure I–8 : fonds et couvercles en alliages d'aluminium utilisés pour les combustibles de Chinon II et III ; plaques de rives des combustibles de Marcoule G2 et G3	23
Figure I–9 : déchets radioactifs en aluminium présents au CEA Marcoule	24
Figure I–10 : diagramme potentiel-pH pour l'aluminium pur dans l'eau à 25°C.....	28
Figure I–11 : corrosion d'aluminium pur enrobé dans une pâte de ciment Portland CEM I.	28
Figure I–12 : gamme de pH des solutions interstitielles de différents types de matrices cimentaires. ...	29
Figure I–13 : dégagement de dihydrogène produit par corrosion de l'aluminium dans différentes pâtes cimentaires	30
Figure I–14 : diagramme potentiel-pH pour le magnésium pur dans l'eau à 25°C	31
Figure I–15 : structure de la K-struvite.....	33
Figure I–16 : techniques de mesure de la corrosion cumulée d'un échantillon en solution dans le cas d'une pure corrosion active et aqueuse.....	38
Figure I–17 : calcul des courbes de Tafel dans le cas d'une corrosion métallique dans un milieu de résistance électrolytique variable.....	40
Figure I–18 : a) schéma de la cellule électrochimique pour les mesures de SIE b) perturbation sinusoïdale du potentiel appliquée pour la mesure d'impédance	41
Figure I–19 : circuit électrique équivalent de l'impédance mesurée pour une électrode dans un milieu de corrosion.....	42
Figure I–20 : représentation schématique de la capacité de double couche à l'interface électrode/électrolyte selon le modèle de Stern.....	42
Figure I–21 : diagramme potentiel-pH pour l'aluminium et le magnésium purs dans l'eau à 25°C	45
Figure I–22 : schéma en coupe d'un colis de déchet métallique dans du mortier MKP	47
Figure II–1 : évolution des phases minéralogiques identifiées lors de l'hydratation d'une pâte de ciment MKP à $Mg/P = 2.7$, $e/c = 5$	51
Figure II–2 : évolution des phases minéralogiques identifiées lors de l'hydratation d'une pâte de ciment MKP à $Mg/P = 8$, $e/c = 0,5$	51
Figure II–3 : influence du pH et du rapport e/c sur les phases précipitées dans un système Mg – K – P – H ₂ O	52
Figure II–4 : schéma du moule de pressage utilisé pour le protocole d'extraction de la solution porale d'un échantillon cimentaire	55
Figure II–5 : distribution granulométrique des matières premières utilisées.....	60
Figure II–6 : protocoles d'extraction de la solution porale d'un échantillon cimentaire	62
Figure II–7 : presse et moule utilisés pour l'extraction par pressage manuel et mécanique	63
Figure II–8 : étude de deux versions du protocole d'extraction de la solution porale par resaturation en eau.....	64

Liste des figures et tableaux

Figure II–9 : diffractogramme de la pâte cimentaire des deux gâchées de pâte de ciment MKP à $e/c=0,56$ après 28 jours d'hydratation.	71
Figure II–10 : analyse thermogravimétrique de la pâte cimentaire des deux gâchées de pâte de ciment MKP à $e/c=0,56$ après 28 jours d'hydratation.	72
Figure II–11 : influence du protocole d'extraction sur le pH et les concentrations ioniques de la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($e/c = 0,56$, 28 jours).....	75
Figure II–12 : composition de la solution porale d'un échantillon de pâte de ciment MKP ($e/c=0,56$, 7 j) extraite selon 3 protocoles ; comparaison des résultats du protocole de pressage avec ceux attendus en appliquant des facteurs de correction aux protocoles de lixiviation et de resaturation.	78
Figure II–13 : composition de la solution porale d'un échantillon de pâte de ciment MKP ($e/c=0,56$, 28 j) extraite selon 3 protocoles différents (pressage, resaturation V1 & V2).	80
Figure II–14 : évolution temporelle de la composition de la solution d'une pâte de cendres volantes au rapport $e/CV = 0,5$	81
Figure II–15 : diffractogrammes de pâtes de ciment MKP à $e/c=0,51$ et 1 après des temps d'hydratation croissants.....	83
Figure II–16 : analyses thermogravimétriques de pâtes de ciment MKP à $e/c=0,51$ et 1 après des temps d'hydratation croissants.....	84
Figure II–17 : fraction d'eau liée dans les pâtes de ciment MKP en fonction de l'échéance.	84
Figure II–18 : spectres RMN ^{31}P de pâtes de ciment MKP à $e/c=0,51$ et 1 après 7 et 28 j d'hydratation.	86
Figure II–19 : évolution temporelle du pH de la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à différents rapports e/c	87
Figure II–20 : évolution du pH de la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à 28 jours d'hydratation en fonction du rapport e/c	87
Figure II–21 : évolution temporelle des concentrations ioniques en K, P, B, S de la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à différents rapports e/c	88
Figure II–22 : évolution temporelle de la quantité molaire de K, P, B, S dans la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à différents rapports e/c	89
Figure II–23 : évolution en fonction du rapport e/c des concentrations élémentaires et quantités molaires en K, P, B, S de la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à 28 j	90
Figure II–24 : évolution temporelle des concentrations élémentaires en Na, Mg, Si, Ca de la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à différents rapports e/c	91
Figure II–25 : évolution temporelle de la quantité molaire de Na, Mg, Si, Ca dans la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $CV/c=1$) à différents rapports e/c	92
Figure II–26 : évolution du pH en fonction du rapport e/c d'après les mesures expérimentales et les simulations thermodynamiques GEMS à différentes concentrations en acide borique.	94
Figure II–27 : évolution de la composition minéralogique en fonction du rapport e/c d'après les simulations thermodynamiques GEMS à différentes concentrations en acide borique.....	96
Figure II–28 : évolution des concentrations en K, P et B dans la solution interstitielle en fonction du rapport e/c . Points : données expérimentales à 28 et 160 j – Lignes : simulations thermodynamiques GEMS à $BOH3/c = 0\%$ et 2%	97
Figure II–29 : évolution des indices de saturation dans les solutions porales d'une pâte de ciment MKP à $e/c=0,51$ et 1 en fonction de l'échéance d'hydratation.....	98
Figure II–30 : évolution de la composition de la solution « SIM MKP » après sa préparation.....	104
Figure II–31 : diffractogramme du précipité formé dans la solution synthétique « SIM MKP ».....	104
Figure III–1 : état de surface des métaux au microscope optique	114
Figure III–2 : images MEB (électrons rétrodiffusés) des métaux et alliages Al/Mg	115
Figure III–3 : état de surface observé au microscope optique des échantillons après polissage.....	117

Figure III-4 : étapes de préparation des échantillons pour les expériences de corrosion en solution selon la technique de suivi.....	117
Figure III-5 : récapitulatif des compositions des solutions porales synthétiques utilisées dans cette étude.....	120
Figure III-6 : cellule électrochimique pour l'étude de la corrosion en solution.....	123
Figure III-7 : circuit électrique équivalent au système électrochimique étudié, avec une électrode de travail en alliage Al/Mg dans une solution aqueuse.....	127
Figure III-8 : impédance faradique équivalente pour le système électrochimique étudié (électrode de travail en Al/Mg dans une solution aqueuse).....	128
Figure III-9 : évolution de la résistance faradique de l'aluminium en fonction de la température de la solution « SIM MKP ».....	131
Figure III-10 : schéma récapitulatif des techniques de suivi de la corrosion en solution, et formules de calcul des dégagements de dihydrogène équivalents.	132
Figure III-11 : préparation d'une lame mince au FIB-SEM.	134
Figure III-12 : échantillon d'Al après immersion dans une solution. a) 27 j dans « SIM Portland » – b) 96 j dans « SIM MKP KPB » – c) 96 j dans « SIM éq K-str+B ».....	135
Figure III-13 : diffractogramme du précipité formé (Al dans la solution « SIM Portland »).	136
Figure III-14 : corrosion d'Al dans « SIM Portland ». Gauche : évolution du pH, droite : concentration ionique en Al et indices de saturation de différentes phases d' $Al(OH)_3$	136
Figure III-15 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (Al dans la solution « SIM Portland »).....	137
Figure III-16 : comparaison des productions de dihydrogène de corrosion déterminées par les 4 techniques de suivi (Al dans la solution « SIM Portland »).....	139
Figure III-17 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (Al dans la solution « SIM MKP KPB »).	140
Figure III-18 : comparaison des productions de dihydrogène de corrosion mesurées par les 4 techniques de suivi (Al dans la solution « SIM MKP KPB »).....	141
Figure III-19 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (Al dans la solution « SIM éq K-str+B »).	143
Figure III-20 : comparaison des productions de dihydrogène de corrosion mesurées par les 4 techniques de suivi (Al dans la solution « SIM éq K-str+B »).....	144
Figure III-21 : comparaison de la production de dihydrogène de corrosion mesurée par CPG et SIE dans trois solutions de force ionique différente	148
Figure III-22 : surfaces des échantillons d'Al pur corrodés dans les solutions « SIM MKP KPB » (haut) et « SIM éq K-str+B » (bas). Gauche : image au microscope optique – droite : image MEB. .	149
Figure III-23 : observation au MET d'une lame mince d'Al corrodé dans la solution « SIM MKP KPB » (97 j).	150
Figure III-24 : observation au MET d'une lame mince d'Al corrodé dans la solution « SIM MKP KPB » (97 j).	150
Figure III-25 : observation au MET d'une lame mince d'Al corrodé dans la solution « SIM éq K-str+B » (69 j).	151
Figure III-26 : Comparaison des productions de dihydrogène de corrosion mesurées par CPG et SIE dans trois solutions de composition chimique différente (Al dans les solutions « SIM MKP », « SIM MKP KPB », et « SIM MKP KP »).....	153
Figure III-27 : surface de l'Al pur corrodé en solution « SIM MKP » (image MEB).	154
Figure III-28 : Comparaison des productions de dihydrogène de corrosion mesurées par CPG et SIE dans deux solutions de composition chimique différente (Al dans « SIM éq K-str » et « SIM éq K-str+B »).	155
Figure III-29 : surface d'Al pur corrodé en solution « SIM éq K-str » (image MEB).....	156
Figure III-30 : observation au MET d'une lame mince d'Al corrodé dans la solution « SIM éq K-str » (69 j).....	157

Liste des figures et tableaux

Figure III–31 : profils de composition établis par XPS dans la profondeur d'échantillons d'aluminium corrodés dans différentes solutions de phosphate de potassium.	161
Figure III–32 : comparaison des vitesses de corrosion mesurées pour les alliages Al/Mg (solution « SIM Portland »).....	163
Figure III–33 : comparaison des vitesses de corrosion mesurées pour les alliages Al/Mg (solution « SIM MKP KPB »).....	164
Figure III–34 : surfaces des échantillons métalliques AG3 (haut) et AG4,5 (bas) corrodés en solution « SIM MKP KPB ».....	165
Figure III–35 : comparaison des vitesses de corrosion mesurées pour les alliages Al/Mg (solution « SIM éq K-str+B »).....	165
Figure III–36 : surfaces des échantillons métalliques AG3 (haut) et AG4,5 (bas) corrodés en solution « SIM éq K-str+B ».....	166
Figure III–37 : observation au MET d'une lame mince d'alliage Al/Mg 3% corrodé dans la solution « SIM éq K-str+B » (94 j).....	167
Figure III–38 : observation au MET d'une lame mince d'alliage Al/Mg 4,5% corrodé dans la solution « SIM éq K-str+B » (94 j).....	168
Figure III–39 : profils de composition dans la profondeur établis par XPS d'échantillons corrodés d'aluminium pur et d' alliages AG3 et AG4,5 en solution « SIM éq K-str+B ».....	169
Figure IV–1 : voies de conduction du courant électrique à travers la microstructure de la pâte cimentaire (gauche) ; représentation schématique (milieu) et circuit électrique équivalent (droite)..	176
Figure IV–2 : modèle simplifié de la microstructure de la matrice cimentaire considérée.	176
Figure IV–3 : circuit électrique équivalent à un transfert de charge dans une matrice MKP.	179
Figure IV–4 : circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les spectres d'impédance électrochimique enregistrés sur électrode de travail en Alliage Al/Mg dans un mortier MKP.	182
Figure IV–5 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés de l'aluminium pur enrobé dans un mortier MKP, à l'OCP avec une amplitude de 10 mV.	185
Figure IV–6 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés de l'alliage Al/Mg 4,5% _{mas} enrobé dans un mortier MKP, à l'OCP avec une amplitude de 10 mV.	186
Figure IV–7 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (de 0 à 14 j) du magnésium pur enrobé dans un mortier MKP.....	187
Figure IV–8 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés du magnésium pur enrobé dans un mortier MKP.....	189
Figure IV–9 : évolution des paramètres représentant la contribution du mortier MKP à l'impédance pour l'aluminium pur (marqueurs pleins) et le magnésium pur (marqueurs vides)	191
Figure IV–10 : évolution des fréquences caractéristiques des voies de conduction dans le mortier MKP.....	193
Figure IV–11 : variation de la production de H_2 normalisée mesurée par chromatographie en phase gazeuse pour Al, Mg et des alliages Al/Mg dans le mortier MKP ($P = 1 \text{ atm}, T = 25^\circ\text{C}$).	196
Figure IV–12 : variation du potentiel à circuit ouvert (OCP) mesuré sur des électrodes en Al, Mg et différents alliages Al/Mg par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) en fonction de l'échéance d'hydratation du mortier MKP.	198
Figure IV–13 : spectres d'impédance électrochimique d'Al, Mg et des alliages Al/Mg enrobés dans le mortier MKP après 6 jours d'hydratation à 20 °C.	199
Figure IV–14 : spectres d'impédance électrochimique d'Al, Mg et des alliages Al/Mg enrobés dans le mortier MKP après 6 mois d'hydratation à 20 °C.	200
Figure IV–15 : évolution du courant de corrosion I_{corr}/S calculé par modélisation des spectres de SIE pour les différentes électrodes enrobées dans le mortier MKP.....	201
Figure IV–16 : variation dans le temps de la production normalisée de H_2 calculée par SIE en fonction du métal et de la nuance de l'alliage ($P = 1 \text{ atm}, T = 25^\circ\text{C}$).	202

Liste des figures et tableaux

Figure IV–17 : observation au MEB d’une lame mince d’Al corrodé dans le mortier MKP (2 ans). .203
 Figure IV–18 : observation au MEB d’une lame mince d’Al corrodé dans le mortier MKP (2 ans). .204
 Figure IV–19 : comparaison de la production équivalente de dihydrogène mesurée par chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie d’impédance pour Al, Mg et 4 alliages Al/Mg..206
 Figure IV–20 : comparaison de la production de dihydrogène mesurée par CPG ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) pour l’aluminium pur dans un mortier MKP et des solutions porales synthétiques représentatives de différents stades de l’hydratation du ciment MKP.....208

Figure V–1 : images MEB de l’interface entre un substrat âgé (>28 j) à base de ciment Portland et une pâte de ciment MKP de 7 jours ($Mg/P = 10$, $e/c = 0,13$, retardateur de prise $borax/c = 9\%$). ...213
 Figure V–2 : modèle schématique de l’interaction entre la pâte de ciment MKP (MPC) et le substrat âgé à base de ciment Portland (OPC).214
 Figure V–3 : évolution de la minéralogie lors de la lixiviation d’une pâte de ciment Portland par une solution aqueuse faiblement minéralisée de pH 8,5 : comparaison entre résultats expérimentaux et modélisés.....215
 Figure V–4 : a) découpe des disques de pâte cimentaire à la scie à fil b) resaturation des disques dans des solutions porales synthétiques217
 Figure V–5 : schéma du dispositif expérimental ABIE218
 Figure V–6 : schéma du protocole d’échantillonnage de l’assemblage des deux pâtes après évolution dans la cellule ABIE.....219
 Figure V–7 : diffractogrammes de la pâte de ciment de MKP à cœur et à l’interface après évolution pendant 3 et 8 mois dans la cellule ABIE.221
 Figure V–8 : diffractogrammes des pâtes de ciment Portland à cœur et à l’interface après évolution pendant 3 et 8 mois dans la cellule ABIE.222
 Figure V–9 : échantillon ABIE à l’échéance de 3 mois. a) Vue générale, b) image au microscope optique, surfaces de contact des pâtes de ciment Portland c) et MKP d) observées au microscope optique.223
 Figure V–10 : section polie de l’assemblage ayant évolué 3 mois en cellule ABIE observée par MEB-EDX224
 Figure V–11 : section polie de l’échantillon ABIE 3 mois observée par MEB-EDX – pâte de ciment Portland.....225
 Figure V–12 : section polie de l’assemblage ayant évolué 8 mois en cellule ABIE observée par MEB-EDX.....226
 Figure V–13 : section polie de l’assemblage ayant évolué 8 mois en cellule ABIE observée par MEB-EDX.227
 Figure V–14 : influence de la resaturation par de l’eau pure du mortier MKP sur la production de H_2 normalisée due à la corrosion de Mg, Al et des alliages Al/Mg ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$).228
 Figure V–15 : influence de la resaturation par une solution alcaline du mortier MKP sur la production de H_2 normalisée due à la corrosion de Mg, Al et des alliages Al/Mg ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ$).....229

Figure F–1 : structure globale cette étude de la corrosion des alliages aluminium/magnésium dans une matrice à base de ciment phospho-magnésien.233

Liste des figures et tableaux

Tableau I-1 : équivalence des désignations des alliages d'aluminium/magnésium corroyés selon la norme utilisée.....	25
Tableau I-2 : composition-type de solutions porales de pâtes de ciment Portland de classe I et V.....	27
Tableau I-3 : indices de lixiviation (LI) pour différents contaminants stabilisés dans une pâte de ciment MKP.....	34
Tableau I-4 : formulation de mortier MKP (pour une quantité de 2 kg ~ 1 L) utilisé pour le conditionnement de métaux réactifs	35
Tableau I-5 : synthèse des techniques de suivi de la corrosion en matrice cimentaire.....	43
Tableau II-1 : revue des données relatives à la composition de la solution porale d'une pâte de ciment MKP.....	57
Tableau II-2 : références des matières premières utilisées dans la formulation du mortier MKP.	59
Tableau II-3 : composition chimique de la magnésie <i>MgO</i> ; LOI = loss on ignition.....	59
Tableau II-4 : composition chimique des cendres volantes Cordemais 2013.....	59
Tableau II-5 : composition d'une pâte de ciment MKP pour un volume d'environ 1 L ($Mg/P = 1$, $e/c = 0.51$, $CV/c = 1$, $H3BO3/c = 2\%$).....	61
Tableau II-6 : rapport e/c des pâtes de ciment MKP étudiées.....	61
Tableau II-7 : nombre d'échantillons de solution porale de pâte de ciment MKP extraits en fonction du rapport e/c , de l'échéance d'hydratation et du protocole.	65
Tableau II-8 : volume de solution porale de pâte de ciment MKP extrait en fonction du rapport e/c , de l'échéance d'hydratation et du protocole.....	65
Tableau II-9 : gamme d'étalonnage des éléments analysés par ICP-AES.....	66
Tableau II-10 : facteurs étudiés et domaine de variation, procédure de codage des 3 niveaux du facteur X_2 par les niveaux 0 ou 1 de 2 facteurs à 2 niveaux.	68
Tableau II-11 : solutions porales extraites pour l'étude de l'effet de la gâchée et du protocole (pâte de ciment MKP, $e/c = 0.56$, 28 jours).....	71
Tableau II-12 : valeurs des coefficients des modèles du pH et des concentrations de la solution interstitielle établis pour une pâte de ciment de rapport $e/c = 0.56$ âgée de 28 j.	73
Tableau II-13 : valeurs des coefficients des modèles du pH et des concentrations de la solution interstitielle établis pour une pâte de ciment de rapport $e/c = 0.56$ âgée de 28 j.	76
Tableau II-14 : facteurs de correction (en pourcentage) à appliquer aux réponses des protocoles « lixiviation » et « resaturation » pour estimer celles du protocole « pressage »	77
Tableau II-15 : comparaison des estimations du pH et de concentrations en potassium et phosphore dans une pâte de ciment de rapport e/c 0.51 à l'échéance de 28 j.....	100
Tableau II-16 : composition établie de la solution porale d'un échantillon de pâte cimentaire de ciment MKP ($Mg/P=1$, $e/c=0.51$, $H3BO3/c=2\%$, $CV/c=1$, , 28 jours de prise).	101
Tableau II-17 : indices de saturation de la solution porale théorique par rapport aux minéraux d'intérêt	102
Tableau II-18 : composition calculée de la solution porale à l'équilibre thermodynamique avec la K-struvite (mélange { MgO , KH_2PO_4 , H_2O } à $Mg/P=1$ et $e/c=0,515$, $T = 25^\circ C$).....	102
Tableau II-19 : composition des solutions porales synthétiques « SIM MKP » (simulant la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $e/c=0,51$, $B(OH)_3/c=2\%$, $CV/c=1$) à 28 j d'hydratation) et « SIM équil K-str » (simulant la solution porale d'une pâte de ciment MKP ($Mg/P=1$, $e/c=0,51$) à l'équilibre thermodynamique).	103
Tableau II-20 : masses à peser pour préparer 1 L des solutions porales synthétiques « SIM MKP » et « SIM éq K-str ».....	103

Liste des figures et tableaux

Tableau III-1 : volume molaire et rapport de Pilling-Bedworth de produits de corrosion possibles de l'aluminium.....	109
Tableau III-2 : potentiels de dissolution de l'aluminium pur et des précipités intermétalliques principaux des alliages d'aluminium.	110
Tableau III-3 : caractéristiques des métaux purs et alliages Al/Mg étudiés.	113
Tableau III-4 : bilan des observations MEB-EDX des métaux purs et alliages Al/Mg étudiés.....	114
Tableau III-5 : protocole de polissage pour des échantillons d'aluminium et d'alliages Al/Mg.	116
Tableau III-6 : composition des solutions porales synthétiques.....	118
Tableau III-7 : préparation des solutions porales synthétiques : masses de sels à peser pour un volume d'un litre d'eau.	119
Tableau III-8 : formulation de la solution SIM Portland à partir de sels pour un volume d'un litre d'eau.....	119
Tableau III-9 : formules de conversion entre différentes grandeurs de mesure de la corrosion.	121
Tableau III-10 : expressions des éléments électriques du circuit équivalent en fonction des paramètres cinétiques du mécanisme réactionnel.	128
Tableau III-11 : techniques expérimentales d'analyse des couches oxydées mises en œuvre dans cette étude.....	133
Tableau III-12 : récapitulatif de la corrosion de l'aluminium dans les trois solutions porales étudiées, et adéquation des différentes techniques de mesure de la corrosion.	146
Tableau III-13 : force ionique des solutions porales synthétiques de pâtes de ciment MKP.....	147
Tableau III-14 : récapitulatif des caractéristiques de la couche d'oxyde formée lors de la corrosion d'Al dans trois solutions étudiées.	158
Tableau III-15 : caractéristiques des références d'oxydes pour l'étude XPS.	158
Tableau III-16 : positions des pics caractéristiques des éléments pour les poudres de référence en analyse XPS	159
Tableau III-17 : composition élémentaire des couches d'oxydes de différents échantillons passivés en solution porale de pâte de ciment MKP, et énergies de liaison mesurées en XPS.	159
Tableau III-18 : épaisseur des couches d'oxydes de différents échantillons passivés en solution porale de pâte de ciment MKP mesurées en XPS.....	161
Tableau III-19 : composition élémentaire des couches oxydées formées de différents échantillons passivés en solution « SIM éq K-str+B », et énergies de liaison mesurées en XPS.	168
Tableau III-20 : épaisseur des couches oxydées à la surface de différents échantillons immergés en solution « SIM éq K-str+B » mesurées en MET et XPS.....	170
Tableau III-21 : récapitulatif des limites d'application des quatre techniques de mesure de la vitesse de corrosion dans le cadre de cette étude.	171
Tableau IV-1 : revue des circuits équivalents proposés dans la littérature.....	175
Tableau IV-2 : paramètres (microstructure et électriques) du circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser un bloc de mortier MKP	179
Tableau V-1 : propriétés chimiques des pâtes de ciment Portland et MKP.	212

Annexes

Annexe 1 Analyse de la variance pour les modèles du pH et des concentrations de la solution interstitielle établis pour une pâte de ciment MKP de rapport e/c = 0,56 âgée de 28 j

- pH

Test 1

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	2	0,00657143	0,003286	0,6832
Erreur pure	14	0,06733333	0,004810	Prob, > F
Erreur totale	16	0,07390476		0,5211

Test 2

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	0,22719024	0,075730	16,3952
Erreur	16	0,07390476	0,004619	Prob, > F
Total corrigé	19	0,30109500		<,0001*

- [K]

Test 1

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	2	286536,94	143268	3,4497
Erreur pure	14	581433,42	41531	Prob, > F
Erreur totale	16	867970,36		0,0605

Test 2

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	47250810	15750270	290,3375
Erreur	16	867970	54248,147	Prob, > F
Total corrigé	19	48118781		<,0001*

- [P]

Test 1

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	2	299313,78	149657	10,9970
Erreur pure	14	190524,17	13609	Prob, > F
Erreur totale	16	489837,95		0,0013*

Test 2

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	11549036	3849679	125,7454
Erreur	16	489838	30615	Prob, > F
Total corrigé	19	12038874		<,0001*

- B

Test 1

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	2	66,7628	33,381	0,0993
Erreur pure	14	4704,3342	336,024	Prob, > F

Annexes

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Erreur totale	16	4771,0970		0,9061

Test 2

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	268240,35	89413,4	299,8504
Erreur	16	4771,10	298,2	Prob, > F
Total corrigé	19	273011,45		<,0001*

• S

Test 1

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	2	166,4824	83,2412	0,9529
Erreur pure	14	1222,9608	87,3543	Prob, > F
Erreur totale	16	1389,4433		0,4093

Test 2

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	110232,74	36744,2	423,1248
Erreur	16	1389,44	86,8	Prob, > F
Total corrigé	19	111622,19		<,0001*

• Na

Test 1

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	2	15,498699	7,74935	2,4519
Erreur pure	14	44,247900	3,16056	Prob, > F
Erreur totale	16	59,746599		0,1222

Test 2

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	5517,3907	1839,13	492,5148
Erreur	16	59,7466	3,73	Prob, > F
Total corrigé	19	5577,1373		<,0001*

• Mg

Test 1

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	2	328,1250	164,063	1,4298
Erreur pure	14	1606,4665	114,748	Prob, > F
Erreur totale	16	1934,5916		0,2723

Test 2

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	9903,143	3301,05	27,3012
Erreur	16	1934,592	120,91	Prob, > F
Total corrigé	19	11837,734		<,0001*

• Si

Test 1

Annexes

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	2	3,5114105	1,75571	4,4089
Erreur pure	14	5,5750417	0,39822	Prob, > F
Erreur totale	16	9,0864522		0,0327*

Test 2

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	421,91717	140,639	247,6461
Erreur	16	9,08645	0,568	Prob, > F
Total corrigé	19	431,00362		<,0001*

• Ca

Test 1

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	2	7,722615	3,86131	0,9943
Erreur pure	14	54,367975	3,88343	Prob, > F
Erreur totale	16	62,090590		0,3947

Test 2

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	863,05639	287,685	74,1331
Erreur	16	62,09059	3,881	Prob, > F
Total corrigé	19	925,14698		<,0001*

• Al

Test 1

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	2	311,68778	155,844	1362,201
Erreur pure	14	1,60168	0,114	Prob, > F
Erreur totale	16	313,28947		<,0001*

Test 2

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	523,88085	174,627	8,9184
Erreur	16	313,28947	19,581	Prob, > F
Total corrigé	19	837,17032		0,0010*

• Fe

Test 1

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	2	20,25973	10,1299	1,4952
Erreur pure	14	94,84711	6,7748	Prob, > F
Erreur totale	16	115,10684		0,2579

Test 2

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	245,02325	81,6744	11,3528
Erreur	16	115,10684	7,1942	Prob, > F
Total corrigé	19	360,13010		0,0003*

Annexe 2 Influence de la gâchée sur le pH et les concentrations des différentes espèces de la solution interstitielle pour une pâte de ciment MKP de rapport e/c = 0,56 âgée de 28 j

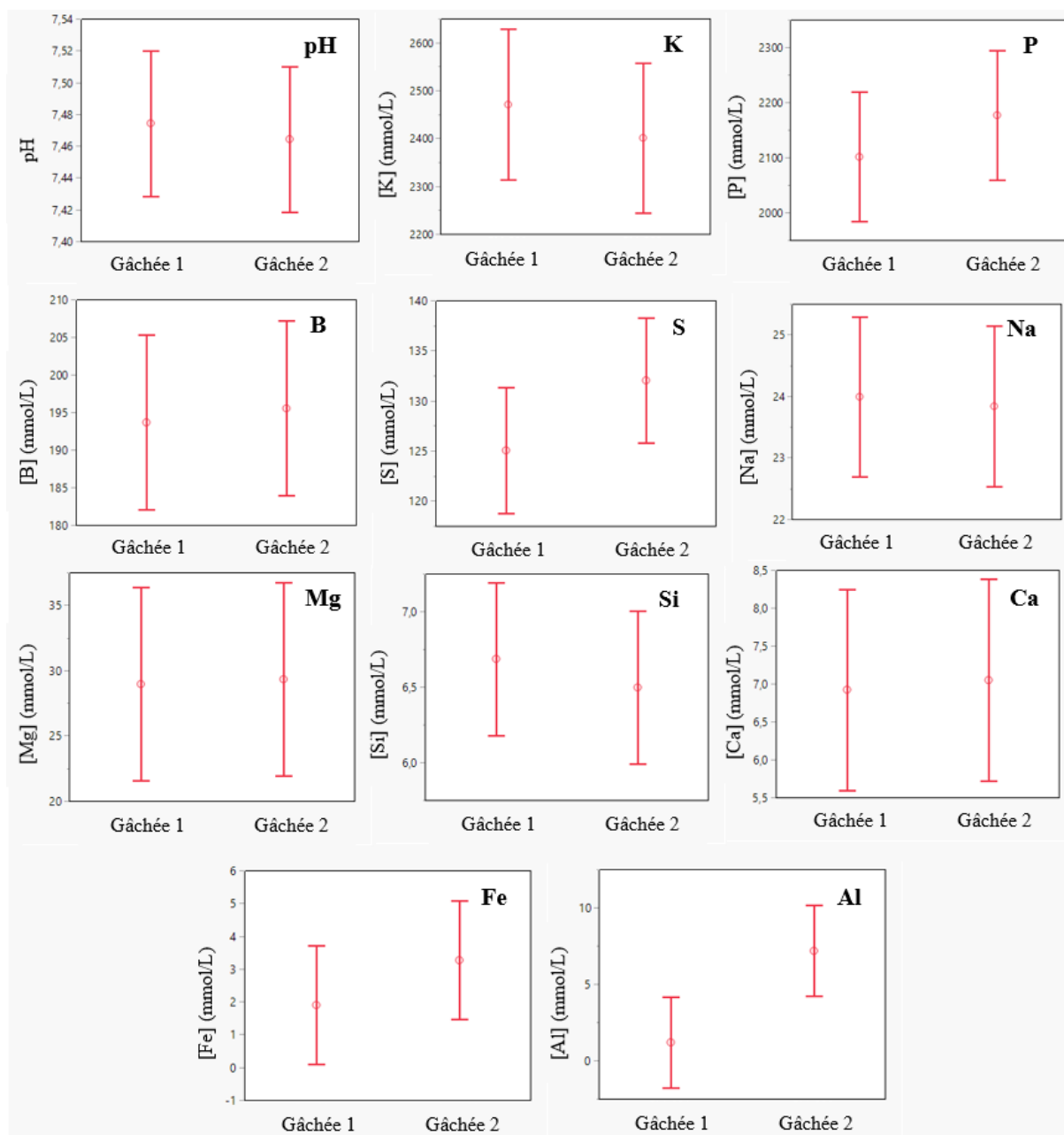


Figure A2.1 : influence de la gâchée de pâte de ciment MKP sur le pH et les concentrations en éléments dans la solution porale extraite (pâte de ciment MKP, e/c = 0,56, 28 jours de prise).

Annexe 3 Influence de l'échéance d'hydratation sur l'assemblage minéralogique d'une pâte de ciment MKP à différents rapports e/c

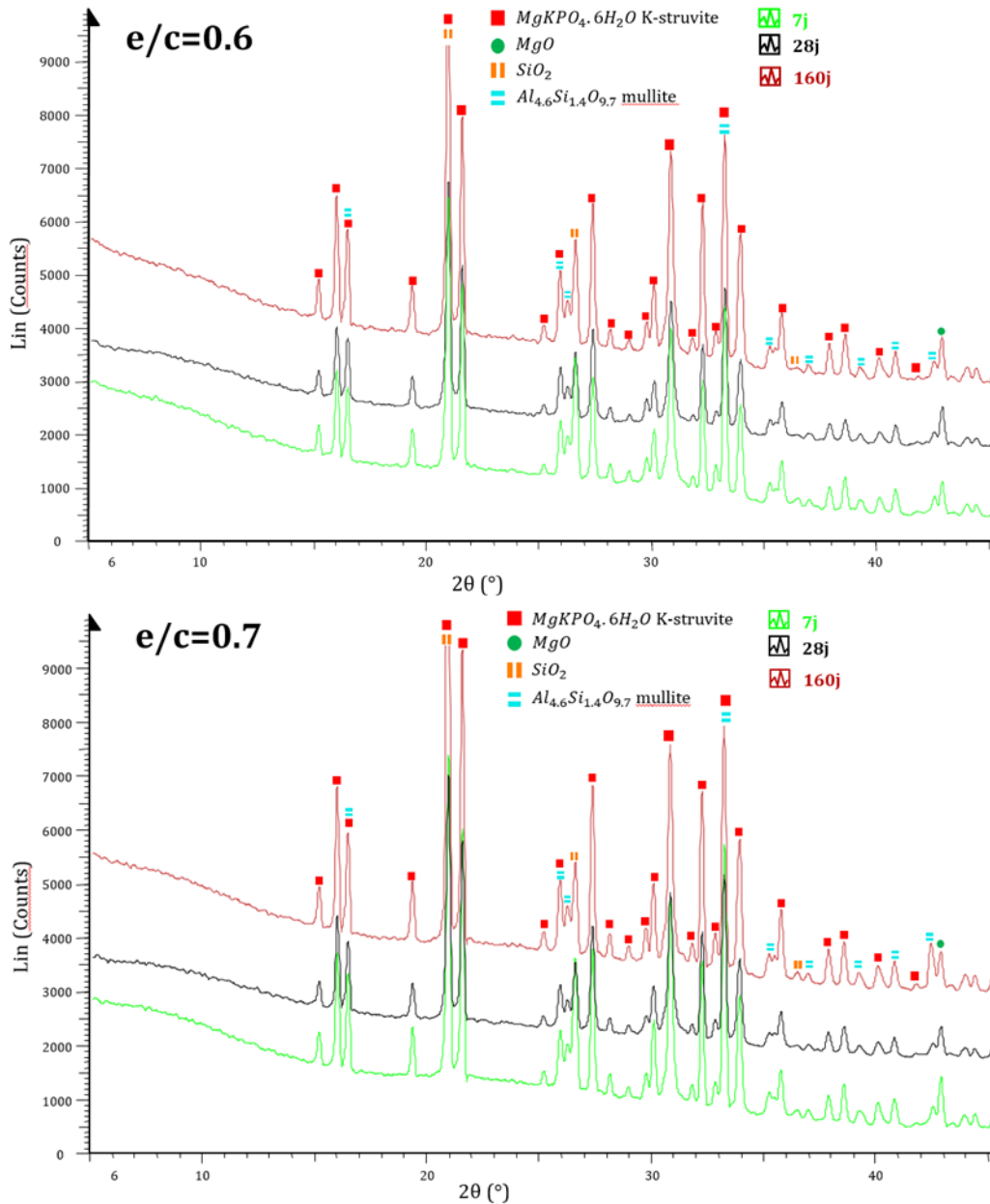


Figure A3.1 : diffractogrammes de pâtes de ciment MKP à $e/c=0,6$ et $0,7$ après des temps d'hydratation croissants.

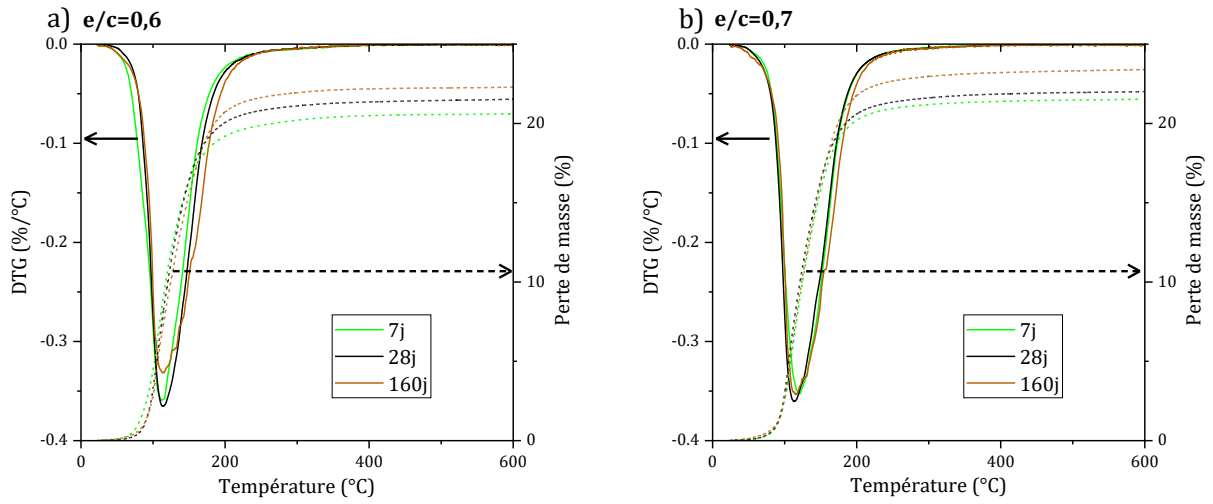


Figure A3.2 : analyses thermogravimétriques de pâtes de ciment MKP à $e/c=0,6$ et $0,7$ après des temps d'hydratation croissants.

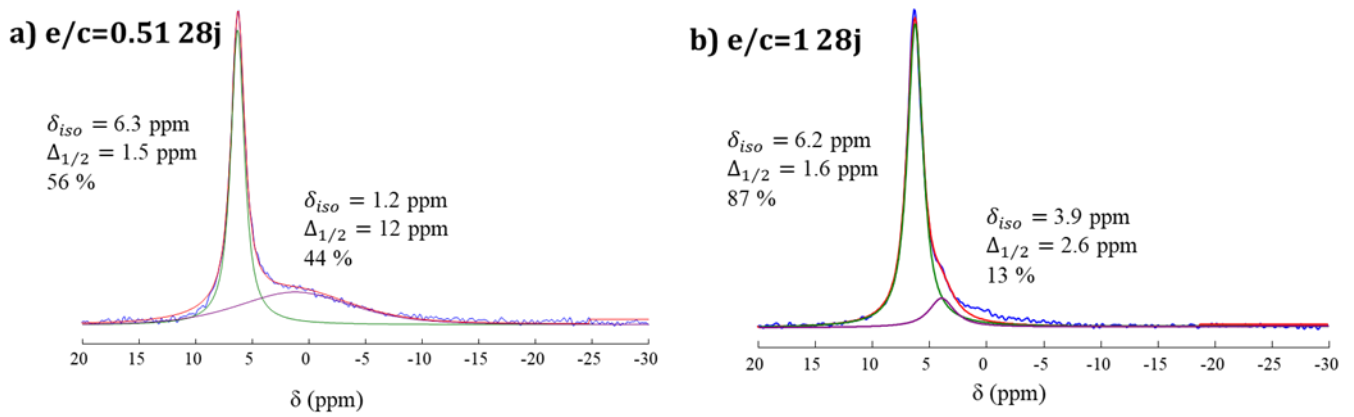


Figure A3.3 : spectres RMN ^{31}P déconvolués de pâtes de ciment MKP à $e/c=0,51$ et 1 après 28 jours d'hydratation.

Annexe 4 Calcul des incertitudes expérimentales pour les techniques de suivi de la corrosion en solution et en matrice cimentaire

- Chromatographie en phase gazeuse

Le volume de dihydrogène équivalent mesuré par CPG s'exprime par :

$$V_{H_2}(t) = \frac{V_M}{S} * \left(n_{H_2pot}(t) + \sum_{i=0}^n n_{H_2ligne}(t_i) \right) \quad (Eq. A4.1)$$

$$\text{avec } n_{H_2pot}(t) = \frac{V_{pot} * P_{pot}(t) * [H_2](t)}{R * T(t)} \text{ et } n_{H_2ligne}(t_i) = \frac{V_{ligne} * P_{pot}(t_i) * [H_2](t_i)}{R * T(t_i)}$$

avec V_M le volume molaire du dihydrogène à 1 bar et 25°C, S la surface métallique, V_{pot} le volume libre du réacteur de CPG, V_{ligne} le volume de la ligne d'analyse, P_{pot} la pression, T la température et $[H_2]$ la proportion de dihydrogène dans le réacteur.

Le 1^{er} terme $n_{H_2pot}(t)$ représente la quantité de dihydrogène dans le pot à l'instant t , et le 2nd terme représente la somme de la quantité de dihydrogène dans la ligne d'injection à l'instant t_i , qui est donc perdue lors de l'analyse.

Après calcul, l'expression de l'incertitude est :

$$\frac{\Delta V_{H_2/S}}{V_{H_2/S}} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta n_{H_2pot}(t)}{n_{H_2pot}(t) + \sum_{i=0}^n n_{H_2ligne}(t_i)} + \frac{\sum_{i=0}^n \Delta n_{H_2ligne}(t_i)}{n_{H_2pot}(t) + \sum_{i=0}^n n_{H_2ligne}(t_i)}$$

avec :

$$\Delta n_{H_2pot}(t) = n_{H_2pot}(t) * \left(\frac{\Delta P_{pot}(t)}{P_{pot}(t)} + \frac{\Delta [H_2](t)}{[H_2](t)} + \frac{\Delta V_{pot}}{V_{pot}} + \frac{\Delta T(t)}{T(t)} \right)$$

$$\sum_{i=0}^n \Delta n_{H_2ligne}(t_i) = \sum_{i=0}^n n_{H_2ligne}(t_i) * \sum_{i=0}^n \left\{ \frac{\Delta P_{pot}(t_i)}{P_{pot}(t_i)} + \frac{\Delta [H_2](t_i)}{[H_2](t_i)} + \frac{\Delta V_{ligne}}{V_{ligne}} + \frac{\Delta T(t_i)}{T(t_i)} \right\}$$

Les incertitudes sont les suivantes :

- $\Delta S/S = 5,5\%$ incertitude sur la surface métallique.
- $\Delta P_{pot}/P_{pot} = 0,15\%$ incertitude sur la pression dans le réacteur.
- $\Delta [H_2]/[H_2] = 3\%$ incertitude sur la concentration en dihydrogène dans l'atmosphère du pot.
- $\Delta V_{pot}/V_{pot} = 12\%$ incertitude sur le volume libre du réacteur, relativement imprécis.
- $\Delta T/T = 0,07\%$ incertitude sur la température du réacteur.
- $\Delta V_{ligne}/V_{ligne} = 0,9\%$ incertitude sur le volume de ligne.

- Gravimétrie

La perte de masse Δm est mesurée. L'expression du volume de dihydrogène équivalent est : $V_{H_2/S} = \frac{3}{2} * \frac{\Delta m}{S * M_{Al}} * \frac{R * T}{P}$. La surface S est mesurée avec son incertitude. L'expression de l'incertitude sur le dégagement de gaz est :

$$\frac{\Delta V_{H_2/S}}{V_{H_2/S}} = \frac{\Delta(\Delta m)}{\Delta m} + \frac{\Delta S}{S}$$

- $\Delta(\Delta m) = 1 \text{ mg}$; $\Delta(\Delta m)/\Delta m \sim 1$ à 100 % selon la perte de masse de l'échantillon.
- $\Delta S/S = 5,5\%$.

- Dosage ionique

La variation des concentrations Δc_{Al} et Δc_{Mg} est mesurée. Le volume de H_2 équivalent a pour expression : $V_{H_2} = \left(\frac{3}{2} * \Delta c_{Al} + \Delta c_{Mg}\right) * V_{sol} * \frac{R * T}{P * S}$. La surface de l'échantillon et le volume de la solution présentent leur propre incertitude expérimentale. L'incertitude sur V_{H_2}/S est :

$$\frac{\Delta V_{H_2/S}}{V_{H_2/S}} = \frac{\Delta(\Delta c_{Al})}{\Delta c_{Al}} + \frac{\Delta(\Delta c_{Mg})}{\Delta c_{Mg}} + \frac{\Delta V_{sol}}{V_{sol}} + \frac{\Delta S}{S}$$

- $\Delta(\Delta c)/c = 5\%$ pour l'établissement des concentrations élémentaires par ICP-AES.
- $\Delta V_{sol}/V_{sol} = 2\%$.
- $\Delta S/S = 5,5\%$.

- Spectroscopie d'impédance électrochimique

La valeur de la résistance faradique R_f est établie par modélisation ; l'incertitude ΔR_f est estimée également. Le courant de corrosion est $I_{corr} = RT/\alpha_{red} F * R_f$ donc $\Delta I_{corr}/I_{corr} = \Delta R_f/R_f$. Le volume de dihydrogène équivalent est calculé par :

$$V_{H_2/S}(t) = \frac{1}{S} * \frac{n_{H_2} RT}{P} = \frac{1}{S} * \frac{RT}{P} * \frac{1}{2F} * \int_0^t I_{corr}(t) dt$$

Le calcul de l'intégrale s'effectue par intégration des valeurs discrètes de I_{corr} par la méthode des trapèzes : $\int_0^{t_n} I_{corr}(t) dt = \sum_{i=0}^{n-1} (t_{i+1} - t_i) * \frac{(I_{corr}(t_i) + I_{corr}(t_{i+1}))}{2}$.

L'incertitude sur le volume de dihydrogène équivalent est donc la suivante :

$$\frac{\Delta V_{H_2/S}}{V_{H_2/S}} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\sum_{i=0}^{n-1} (t_{i+1} - t_i) * \frac{(\Delta I_{corr}(t_i) + \Delta I_{corr}(t_{i+1}))}{2}}{\sum_{i=0}^{n-1} (t_{i+1} - t_i) * \frac{(I_{corr}(t_i) + I_{corr}(t_{i+1}))}{2}}$$

Annexe 5 Paramètres de modélisation des spectres d'impédance mesurés en solution

Tableau A5.1 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'aluminium en solution « SIM Portland » (surface $S = 3,45 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,1	-0,66	3,77	5,95E-05	0,949	14,3	1,4%
1,2	-0,74	3,60	4,85E-05	0,958	9,6	1,0%
2,1	-0,87	3,81	4,95E-05	0,949	12,6	1,6%
3,1	-0,86	3,69	5,08E-05	0,940	22,7	1,3%
6,1	-0,79	4,11	5,14E-05	0,929	40,0	0,8%
7,1	-1,05	4,23	4,65E-05	0,938	29,7	0,7%
8,1	-1,05	4,48	4,84E-05	0,930	38,4	0,8%
13,1	-0,71	5,69	4,30E-05	0,931	44,0	0,7%
22,2	-0,64	8,20	3,60E-05	0,920	66,0	0,6%
27,9	-0,72	9,20	2,67E-05	0,930	75,4	0,7%

Tableau A5.2 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'aluminium en solution « SIM MKP KPB » (surface $S = 3,12 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,1	-0,80	1,18	6,95E-05	0,9449	3300	6,1%
1,0	-0,62	1,44	8,91E-05	0,946	1020	1,0%
1,9	-0,60	1,53	7,45E-05	0,953	1300	7,7%
2,9	-0,61	1,45	6,96E-05	0,949	1370	9,5%
5,9	-0,66	1,12	5,00E-05	0,952	1800	3,9%
6,9	-0,66	1,21	4,64E-05	0,953	2000	5,0%
7,9	-0,66	1,33	4,43E-05	0,952	2150	5,6%
13,0	-0,69	1,45	3,90E-05	0,951	2580	2,7%
15,9	-0,70	1,11	3,68E-05	0,956	3080	3,9%
22,1	-0,69	0,97	3,64E-05	0,954	3360	2,4%
27,2	-0,70	1,53	3,65E-05	0,952	4300	2,3%
48,9	-0,89	1,53	3,22E-05	0,947	15700	3,2%
58,1	-0,89	1,10	3,25E-05	0,953	13450	1,1%
139,9	-0,71	2,41	3,12E-05	0,961	3900	3,8%

Tableau A5.3 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'aluminium en solution « SIM éq K-str+B » (surface $S = 3,06 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,2	-0,61	9,47	6,09E-05	0,8871	78000	6,4%
1,1	-0,59	7,05	6,84E-05	0,921	24700	3,2%
2,0	-0,62	6,12	6,98E-05	0,923	17800	2,8%
2,9	-0,60	5,44	6,83E-05	0,929	16500	3,0%
6,0	-0,60	6,51	6,38E-05	0,928	19300	3,6%
7,0	-0,58	6,35	6,17E-05	0,929	20100	1,5%
8,0	-0,59	5,86	6,10E-05	0,927	22200	3,2%
13,0	-0,60	5,71	5,63E-05	0,927	31300	1,6%
16,1	-0,59	6,17	5,40E-05	0,926	52000	5,8%
22,1	-0,62	5,62	5,35E-05	0,924	33000	6,1%
27,2	-0,62	5,99	5,15E-05	0,919	52000	5,8%
49,1	-0,55	6,03	4,90E-05	0,911	200000	10,0%
58,2	-0,59	6,37	4,66E-05	0,908	340000	8,8%
140,1	-0,49	5,80	3,58E-05	0,904	770000	10,4%

Tableau A5.4 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'aluminium en solution « SIM interm » (surface $S = 3,37 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,2	-0,40	3,35	4,28E-05	0,925	44000	22,7%
1,2	-0,28	2,17	1,03E-04	0,940	2800	7,1%
2,0	-0,21	4,65	9,71E-05	0,943	2500	4,0%
3,0	-0,22	4,09	9,02E-05	0,944	2600	3,8%
6,0	-0,20	1,78	7,58E-05	0,944	3200	3,1%
7,0	-0,22	1,63	7,19E-05	0,945	3400	2,9%
8,0	-0,21	1,82	6,86E-05	0,944	3600	2,8%
13,1	-0,21	1,88	5,43E-05	0,948	4200	2,4%
16,2	-0,20	2,14	4,95E-05	0,949	4300	2,3%
22,2	-0,21	2,25	4,38E-05	0,945	4700	2,1%
27,2	-0,16	1,87	4,05E-05	0,950	4900	2,0%
49,2	-0,18	1,66	3,49E-05	0,953	5800	3,4%
58,2	-0,20	1,81	3,41E-05	0,952	6200	3,2%
140,2	-0,24	2,62	3,14E-05	0,953	8700	2,3%

Tableau A5.5 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'aluminium en solution « SIM MK P » (surface $S = 3,20 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,1	-0,51	4,75	5,00E-05	0,923	51000	7,8%
0,9	-0,77	1,55	8,91E-05	0,943	4500	8,9%
1,9	-0,74	1,32	9,14E-05	0,944	3400	5,9%
2,9	-0,75	1,41	8,72E-05	0,843	3400	8,8%
5,9	-0,78	1,30	7,68E-05	0,943	3800	7,9%
6,9	-0,71	1,41	7,43E-05	0,942	4000	10,0%
7,9	-0,70	1,49	7,18E-05	0,942	4600	8,7%
12,9	-0,76	1,08	6,01E-05	0,946	4900	4,1%
15,9	-0,75	1,31	5,60E-05	0,946	4900	4,1%
22,1	-0,74	1,10	4,81E-05	0,949	5400	3,7%
27,1	-0,71	1,14	4,33E-05	0,950	6500	7,7%
48,9	-0,74	1,68	3,58E-05	0,952	6900	8,7%
58,1	-0,74	1,29	3,27E-05	0,955	8000	5,0%
139,9	-0,76	2,10	2,98E-05	0,951	7400	8,1%

Tableau A5.6 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'aluminium en solution « SIM MKP KP » (surface $S = 3,12 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,2	-0,65	1,61	1,20E-04	0,936	350	1,4%
1,2	-0,60	2,28	9,18E-05	0,932	420	1,2%
2,0	-0,54	1,90	8,02E-05	0,932	615	2,4%
3,0	-0,57	1,22	7,31E-05	0,933	620	2,4%
6,1	-0,60	9,28	6,22E-05	0,931	840	1,8%
7,0	-0,61	1,11	5,97E-05	0,933	900	2,2%
8,0	-0,63	1,45	5,99E-05	0,930	960	3,1%
13,1	-0,65	1,26	5,27E-05	0,937	1100	4,5%
16,2	-0,67	1,50	5,17E-05	0,937	1220	4,1%
22,2	-0,71	2,16	4,87E-05	0,942	1700	5,9%
27,3	-0,74	1,14	4,54E-05	0,947	2100	2,4%
49,2	-0,70	4,77	4,00E-05	0,956	1900	2,6%
58,2	-0,71	2,54	3,87E-05	0,958	1820	2,7%
140,2	-0,67	1,96	3,28E-05	0,960	2080	2,4%

Tableau A5.7 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'aluminium en solution « SIM éq K-str » (surface $S = 3,34 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,1	-0,54	10,84	5,32E-05	0,922	78000	9,0%
1,0	-0,60	4,80	6,76E-05	0,909	84000	4,8%
1,9	-0,49	4,81	6,76E-05	0,900	130000	3,8%
2,9	-0,46	4,61	6,70E-05	0,896	210000	4,8%
5,9	-0,33	4,49	6,57E-05	0,888	450000	4,4%
6,9	-0,38	4,70	6,46E-05	0,887	790000	12,7%
7,9	-0,40	5,01	6,45E-05	0,885	1000000	10,0%
13,0	-0,40	5,04	6,19E-05	0,882	640000	31,3%
15,9	-0,39	4,65	6,05E-05	0,881	300000	33,3%
22,1	-0,35	4,74	5,94E-05	0,879	1200000	25,0%
27,1	-0,52	4,84	5,96E-05	0,878	660000	15,2%
48,9	-0,58	4,85	6,06E-05	0,887	210000	9,5%
58,1	-0,63	5,19	6,13E-05	0,888	200000	10,0%
139,9	-0,67	7,43	5,98E-05	0,885	190000	15,8%

Tableau A5.8 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'Al/Mg 3% en solution « SIM Portland » (surface $S = 3,17 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,1	-0,33	4,25	7,00E-04	0,77	1,7	17,6%
1,2	-0,39	4,88	4,97E-04	0,775	1,98	5,1%
2,1	-0,44	6,83	3,66E-04	0,750	3,2	9,4%
3,1	-0,56	10,20	2,06E-04	0,749	6,6	9,1%

Tableau A5.9 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'Al/Mg 4,5% en solution « SIM Portland » (surface $S = 3,40 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,1	-0,26	4,24	6,01E-04	0,813	1,3	7,9%
1,2	-0,34	9,31	8,47E-05	0,900	10,9	4,6%
2,1	-0,67	12,1	7,16E-05	0,908	17,0	2,9%
3,1	-0,63	14,6	6,76E-05	0,904	21,7	4,6%
6,1	-0,65	22,6	6,67E-05	0,886	21,7	4,6%
7,1	-0,79	24,1	6,58E-05	0,875	39	2,6%
8,1	-0,88	29,0	5,23E-05	0,891	67	3,0%
13,1	-0,74	47,7	4,92E-05	0,868	105	4,8%
22,2	-0,67	87,0	4,76E-05	0,823	182	8,2%
49,2	-0,85	224,0	5,96E-05	0,735	800	6,3%

Tableau A5.10 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'Al/Mg 3% en solution « SIM MKP KPB » (surface $S = 3,16 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,1	-0,69	1,14	6,20E-05	0,968	1050	1,9%
1,1	-0,59	2,00	5,00E-05	0,935	1050	1,9%
2,0	-0,56	67,00	4,77E-05	0,953	1045	1,9%
2,9	-0,54	1,20	4,54E-05	0,966	1030	1,9%
5,9	-0,52	1,27	4,90E-05	0,964	1200	2,5%
6,9	-0,48	2,27	5,12E-05	0,963	1190	1,7%
8,0	-0,46	2,23	5,27E-05	0,965	1140	2,6%
13,0	-0,37	2,23	7,33E-05	0,954	1030	2,9%
16,0	-0,35	1,34	8,01E-05	0,959	863	1,2%
22,1	-0,41	1,92	1,08E-04	0,943	320	6,3%
27,2	-0,29	1,06	1,05E-04	0,971	268	3,7%
48,9	-0,17	1,08	1,25E-04	0,966	280	3,6%
58,1	-0,20	1,04	1,19E-04	0,969	275	1,8%
140,0	-0,27	1,07	1,09E-04	0,965	314	1,6%

Tableau A5.11 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'Al/Mg 4,5% en solution « SIM MKP KPB » (surface $S = 3,16 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,2	-0,65	1,19	6,53E-05	0,968	830	1,8%
1,1	-0,54	1,34	5,05E-05	0,966	1170	4,3%
1,9	-0,54	1,34	5,08E-05	0,965	1200	2,5%
2,9	-0,52	1,27	5,01E-05	0,965	1140	2,6%
6,0	-0,49	1,25	5,22E-05	0,963	1340	2,2%
6,9	-0,49	1,19	5,19E-05	0,963	1420	2,1%
8,0	-0,48	1,24	5,37E-05	0,963	1360	2,2%
13,0	-0,47	1,13	5,91E-05	0,964	1230	2,4%
16,1	-0,40	1,15	6,48E-05	0,963	970	3,1%
22,1	-0,38	1,18	7,21E-05	0,962	995	3,5%
27,2	-0,41	1,15	7,48E-05	0,966	815	4,3%
49,1	-0,37	1,06	8,06E-05	0,965	640	3,1%
58,1	-0,37	1,26	7,94E-05	0,970	650	3,1%
140,0	-0,39	1,24	7,25E-05	0,965	785	4,5%

Tableau A5.12 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'Al/Mg 3% en solution « SIM éq K-str+B » (surface $S = 3,42 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,2	-0,58	4,68	4,47E-05	0,951	21500	2,3%
1,1	-0,53	5,62	4,56E-05	0,955	15300	2,0%
2,0	-0,51	5,17	4,39E-05	0,956	15400	1,3%
2,9	-0,49	4,74	4,16E-05	0,957	16100	5,0%
6,0	-0,41	5,26	3,56E-05	0,957	18000	2,8%
7,0	-0,39	5,46	3,44E-05	0,957	18800	2,7%
8,0	-0,38	5,57	3,34E-05	0,957	20100	1,5%
13,1	-0,32	5,01	3,16E-05	0,962	37000	8,1%
16,2	-0,32	5,81	3,13E-05	0,960	38000	7,9%
22,1	-0,30	51,44	3,04E-05	0,973	33000	9,1%
27,2	-0,29	9,18	2,38E-05	0,950	155000	3,2%
49,1	-0,27	5,35	2,89E-05	0,946	681000	5,9%
58,2	-0,27	5,32	2,74E-05	0,945	1100000	9,1%
140,1	-0,08	5,11	2,00E-05	0,940	3500000	42,9%

Tableau A5.13 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'Al/Mg 4,5% en solution « SIM éq K-str+B » (surface $S = 3,05 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	R_e	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	Ω	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
0,2	-0,55	9,63	3,90E-05	0,948	29000	1,7%
1,1	-0,47	6,54	3,93E-05	0,960	15000	3,3%
2,0	-0,43	8,59	3,67E-05	0,960	15100	2,0%
3,0	-0,39	6,99	3,44E-05	0,962	15300	3,3%
6,0	-0,30	6,63	2,93E-05	0,963	16100	1,9%
7,0	-0,28	6,26	2,82E-05	0,963	16600	1,8%
8,0	-0,26	6,24	2,74E-05	0,963	17500	1,7%
13,1	-0,24	5,99	2,71E-05	0,962	27000	11,1%
16,2	-0,24	6,05	2,64E-05	0,963	44000	4,5%
22,1	-0,24	6,19	2,61E-05	0,963	28000	7,1%
27,2	-0,22	6,36	2,59E-05	0,957	63000	1,6%
49,1	-0,19	6,19	2,44E-05	0,950	680000	5,9%
58,2	-0,19	6,21	2,30E-05	0,949	1100000	9,1%
140,1	-0,23	6,17	1,66E-05	0,948	30000000	33,3%

Annexe 6 Influence de l'amplitude de la perturbation sinusoïdale sur les spectres SIE

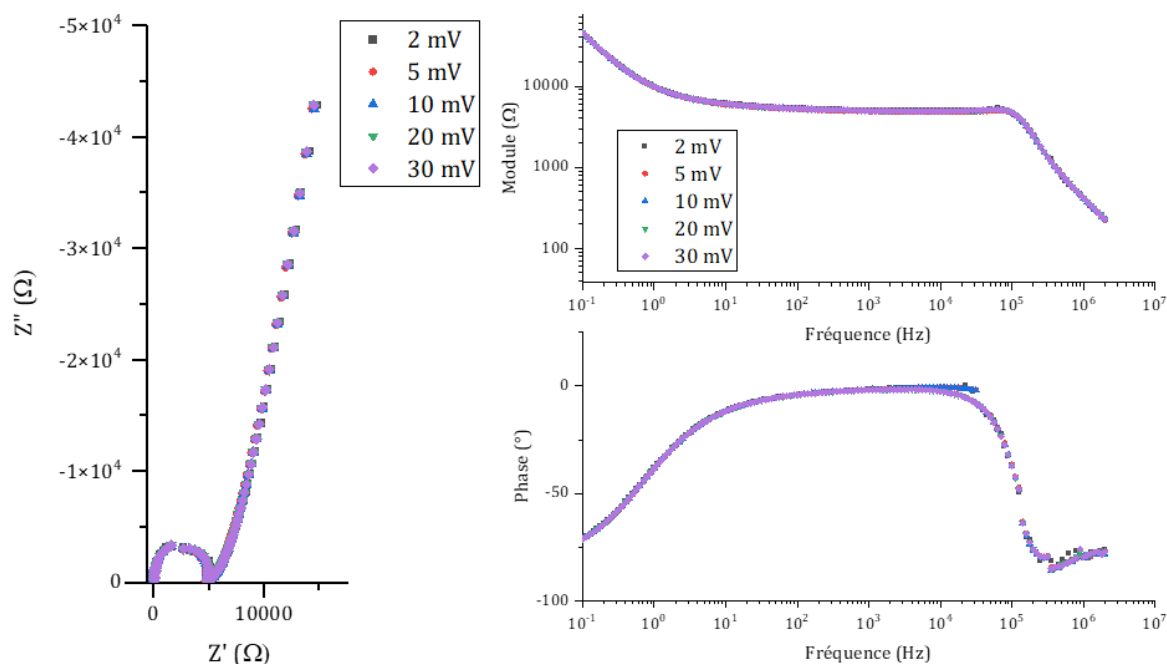


Figure A6.1 : spectres d'impédance en fonction de l'amplitude de la perturbation en potentiel pour un échantillon d'aluminium dans un mortier MKP.

L'amplitude ΔE (10 mV) de la perturbation sinusoïdale en potentiel doit rester dans le domaine linéaire autour du potentiel OCP afin de ne pas modifier l'état de surface des électrodes.

Des spectres SIE pour différentes amplitudes ΔE ont été mesurés sur un échantillon d'Al dans un mortier à base de ciment MKP. La Figure A6.1 présente les spectres de Nyquist et Bode pour des amplitudes de 2 à 30 mV. Aucune différence significative n'est observée ; l'amplitude de 10 mV utilisée dans toute cette étude est donc bien dans le domaine de linéarité de la courbe $I = f(E)$.

Annexe 7 Calcul du circuit électrique équivalent à partir du mécanisme réactionnel de corrosion des alliages Al/Mg

On considère un système électrochimique contenant des alliages Al/Mg susceptibles de se passiver par formation d'une couche d'oxyde.

Le mécanisme réactionnel électrochimique est présenté au Chapitre III 2.4.5; il comporte 6 étapes.

- Equations de cinétique électrochimique

- 1) Oxydation de l'aluminium

Le transfert de charge correspondant à l'oxydation de l'aluminium a une loi cinétique d'ordre 1. On a donc :

$$v_{ox} = k_{ox} * \Gamma(1 - \theta) \quad (Eq. A7.1)$$

$\Gamma(1 - \theta)$ étant le nombre de sites électroactifs libres (en $mol.cm^{-2}$), k_{ox} en s^{-1} s'exprimant à partir de la relation de Butler-Volmer :

$$k_{ox} = k_{ox}^{\circ} \exp\left(b_{ox}(E - E_{ox}^{\circ})\right), \quad b_{ox} = \frac{(1 - \alpha_{ox})3F}{RT} \quad (Eq. A7.2)$$

avec k° la constante cinétique intrinsèque de transfert de charge (même unité que k), $0 < \alpha < 1$ le coefficient de transfert de charge (sans unité), E° le potentiel standard du couple redox (en V). b est homogène à des V^{-1} .

L'équation générale exprimant le courant d'une demi-équation électrochimique est la suivante :

$$I = nFSv \quad (Eq. A7.3)$$

avec I le courant, n le nombre d'électrons en jeu, F la constante de Faraday et S la surface de l'électrode.

Pour l'oxydation de l'aluminium, on a donc :

$$I_{ox} = 3FSv_{ox} = 3FSk_{ox}\Gamma(1 - \theta) \quad (Eq. A7.4)$$

- 2) Oxydation du magnésium

De manière similaire à l'aluminium, les équations pour le magnésium sont :

$$v_{ox}' = k_{ox}' * \Gamma'(1 - \theta') \quad (Eq. A7.5)$$

avec :

$$k_{ox}' = k_{ox}'^{\circ} \exp\left(b_{ox}'(E - E_{ox}'^{\circ})\right), \quad b_{ox}' = \frac{(1 - \alpha_{ox}')2F}{RT} \quad (Eq. A7.6)$$

Et l'expression du courant d'oxydation du magnésium est :

$$I_{ox}' = 2FSv_{ox}' = 2FSk_{ox}'\Gamma'(1 - \theta') \quad (Eq. A7.7)$$

3) Réduction de l'eau

Pour la réduction de l'eau, on obtient par la loi cinétique d'ordre 1 :

$$v_{red} = k_{red} * c_{el} \quad (Eq. A7.8)$$

avec c_{el} la concentration en eau libre à l'électrode ($mol. cm^{-3}$).

Donc l'expression du courant de réduction est :

$$I_{red} = -FSk_{red}c_{el} \quad (Eq. A7.9)$$

avec k_{red} en $cm. s^{-1}$ s'exprimant comme suit :

$$k_{red} = k_{red}^{\circ} \exp\left(b_{red}(E - E_{red}^{\circ})\right), \quad b_{red} = \frac{-\alpha_{red}F}{RT} \quad (Eq. A7.10)$$

- Equations de diffusion

La diffusion de l'eau de la matrice vers l'électrode est décrite par les deux lois de Fick :

1) 1^{ère} loi de Fick :

$$J = -D\nabla c = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Cette loi décrit l'évolution du flux de matière J ($mol. cm^{-2}. s^{-1}$) en fonction du gradient de concentration c autour de l'électrode ($mol. cm^{-3}$) ; x est la distance à l'électrode (cm), D le coefficient de diffusion de l'eau dans la matrice cimentaire ($cm^2. s^{-1}$).

Or le flux de matière J en eau est égal à l'opposé (consommation de H_2O) de la vitesses de réduction à l'électrode :

$$J = -v_{red} = -k_{red}c_{el}$$

avec c_{el} la concentration en eau libre à l'électrode ($mol. cm^{-3}$).

Donc :

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = k_{red}c_{el}$$

Or avec l'expression de I_{red} (Eq. A7.9), on obtient :

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{I_{red}}{FS} \quad (Eq. A7.11)$$

2) 2^{nde} loi de Fick : cette loi traduit la conservation de la matière :

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D\Delta c = 0$$

Cela donne :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. A7.12})$$

Avec comme conditions aux limites pour la concentration c : $c(x = 0) = c_{el}$ et $c(x = \delta) = c_e$, avec δ l'épaisseur de la couche de diffusion (cm).

- Equations de désorption

- 1) Désorption de l'aluminium

L'équation cinétique pour l'étape de désorption des sites électroactifs de l'aluminium est la suivante :

$$v_{dés} = K\Gamma\theta \quad (\text{Eq. A7.13})$$

$\Gamma\theta$ étant le nombre de sites électroactifs occupés (en $mol.cm^{-2}$), K en s^{-1} .

La variation de $\Gamma\theta$ dans le temps revient à réaliser un bilan sur les sites électroactifs d'Al, qui sont occupés par l'oxydation et libérés par la désorption :

$$\frac{d(\Gamma\theta)}{dt} = v_{ox} - v_{dés}$$

Ce qui donne en exprimant les vitesses des équations :

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = k_{ox}\Gamma(1 - \theta) - K\Gamma\theta \quad (\text{Eq. A7.14})$$

Soit, en combinant avec l'expression de I_{ox} (Eq. A7.4) :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ox}(1 - \theta) - K\theta = \frac{I_{ox}}{3FS\Gamma} - K\theta \quad (\text{Eq. A7.15})$$

- 2) Désorption du magnésium

Par analogie avec l'aluminium, les mêmes équations sont obtenues pour le magnésium :

$$\frac{d\theta'}{dt} = \frac{I_{ox}'}{2FS\Gamma'} - K'\theta' \quad (\text{Eq. A7.16})$$

- Linéarisation par différentielle

Les équations cinétiques obtenues sont linéarisées en utilisant une différentielle, pour faire apparaître la dépendance entre ΔI et ΔE :

$$(\text{Eq. A7.4}) \rightarrow \Delta I_{ox} = 3FSb_{ox}k_{ox}\Gamma(1 - \theta)\Delta E - 3FSk_{ox}\Gamma\Delta\theta = \frac{\Delta E}{R_{tox}} - 3FSk_{ox}\Gamma\Delta\theta \quad (\text{Eq. A7.17})$$

$$(\text{Eq. A7.7}) \rightarrow \Delta I_{ox}' = 2FSb_{ox}'k_{ox}'\Gamma'(1 - \theta')\Delta E - 2FSk_{ox}'\Gamma'\Delta\theta' = \frac{\Delta E}{R_{tox}'} - 2FSk_{ox}'\Gamma'\Delta\theta' \quad (\text{Eq. A7.18})$$

$$(\text{Eq. A7.9}) \rightarrow \Delta I_{red} = -FSb_{red}k_{red}c_{el}\Delta E - FSk_{red}\Delta c_{el} = \frac{\Delta E}{R_{tred}} - FSk_{red}\Delta c_{el} \quad (\text{Eq. A7.19})$$

$$(\text{Eq. A7.11}) \rightarrow D \frac{\partial \Delta c}{\partial x} = -\frac{\Delta I_{red}}{FS} \quad (\text{Eq. A7.20})$$

$$(\text{Eq. A7.12}) \rightarrow \frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. A7.21})$$

$$(Eq. A7.15) \rightarrow \frac{d\Delta\theta}{dt} + K\Delta\theta = \frac{\Delta I_{ox}}{3FS\Gamma} \quad (Eq. A7.22)$$

$$(Eq. A7.16) \rightarrow \frac{d\Delta\theta'}{dt} + K'\Delta\theta' = \frac{\Delta I_{ox}'}{2FS\Gamma'} \quad (Eq. A7.23)$$

Avec les expressions suivantes :

$$R_{t_{ox}} = \frac{1}{3FS * b_{ox} k_{ox} \Gamma(1 - \theta)} \quad (Eq. A7.24)$$

$$R'_{t_{ox}} = \frac{1}{2FS * b_{ox}' k_{ox}' \Gamma'(1 - \theta')} \quad (Eq. A7.25)$$

$$R_{t_{red}} = \frac{1}{-FS * b_{red} k_{red} c_{el}} \quad (Eq. A7.26)$$

Ces trois grandeurs sont homogènes à des Ohms et correspondent donc à des résistances électriques, en l'occurrence des résistances de transfert de charge. $R_{t_{red}}$ est positif car b_{red} est négatif.

- Transformée de Laplace

La transformée de Laplace est utilisée pour résoudre les dérivées en temps :

$$(Eq. A7.17) \rightarrow \overline{\Delta I_{ox}} = \frac{\overline{\Delta E}}{R_{t_{ox}}} - 3FSk_{ox}\Gamma\overline{\Delta\theta} \quad (Eq. A7.27)$$

$$(Eq. A7.18) \rightarrow \overline{\Delta I_{ox}'} = \frac{\overline{\Delta E}}{R_{t_{ox}'}} - 2FSk_{ox}'\Gamma'\overline{\Delta\theta'} \quad (Eq. A7.28)$$

$$(Eq. A7.19) \rightarrow \overline{\Delta I_{red}} = \frac{\overline{\Delta E}}{R_{t_{red}}} - FSk_{red}\overline{\Delta c_{el}} \quad (Eq. A7.29)$$

$$(Eq. A7.20) \rightarrow D \frac{\partial \overline{\Delta c}}{\partial x} = -\frac{\overline{\Delta I_{red}}}{FS} \quad (Eq. A7.30)$$

$$(Eq. A7.21) \rightarrow j\omega * \overline{\Delta c} = D \frac{\partial^2 \overline{\Delta c}}{\partial x^2} \quad (Eq. A7.31)$$

$$(Eq. A7.22) \rightarrow j\omega * \overline{\Delta\theta} + K\overline{\Delta\theta} = \frac{\overline{\Delta I_{ox}}}{3FS\Gamma} \quad (Eq. A7.32)$$

$$(Eq. A7.23) \rightarrow j\omega * \overline{\Delta\theta'} + K'\overline{\Delta\theta'} = \frac{\overline{\Delta I_{ox}'}}{2FS\Gamma'} \quad (Eq. A7.33)$$

- Expression de $\overline{\Delta I}$ en fonction de $\overline{\Delta E}$

- 1) $\overline{\Delta I_{ox}}$ pour l'oxydation de l'aluminium

A partir de l'équation A7.32, $\overline{\Delta\theta}$ s'exprime en fonction de $\overline{\Delta I_{ox}}$:

$$\overline{\Delta\theta} = \frac{\overline{\Delta I_{ox}}}{3FS\Gamma(j\omega + K)}$$

ce qui en la combinant avec l'équation A7.27, donne :

$$\overline{\Delta I_{ox}} = \frac{1}{R_{t_{ox}} \left(1 + \frac{k_{ox}}{j\omega + K} \right)} \overline{\Delta E}$$

On pose :

$$R_{ox} = \frac{k_{ox} R_{t_{ox}}}{K} \quad (Eq. A7.34)$$

$$C_{ox} = \frac{1}{k_{ox} R_{t_{ox}}} \quad (Eq. A7.35)$$

Ces grandeurs sont homogènes respectivement à des Ohms et des Farads ($[F] = [\Omega]^{-1} \cdot s$), donc une résistance et une capacité.

L'expression de $\overline{\Delta I_{ox}}$ est alors la suivante :

$$\overline{\Delta I_{ox}} = \frac{1}{R_{t_{ox}} + \frac{R_{ox}}{1 + j\omega C_{ox} R_{ox}}} \overline{\Delta E} \quad (Eq. A7.36)$$

2) $\overline{\Delta I_{ox}'}$ pour l'oxydation du magnésium

Par analogie avec l'aluminium, les équations A7.33 et A7.28 donnent l'expression suivante :

$$\overline{\Delta I_{ox}'} = \frac{1}{R_{t_{ox}'} + \frac{R_{ox}'}{1 + j\omega C_{ox}' R_{ox}'}} \overline{\Delta E} \quad (Eq. A7.37)$$

avec

$$R_{ox}' = \frac{k_{ox}' R_{t_{ox}'}}{K'} \quad (Eq. A7.38)$$

$$C_{ox}' = \frac{1}{k_{ox}' R_{t_{ox}'}} \quad (Eq. A7.39)$$

3) $\overline{\Delta I_{red}}$ pour la réduction de l'eau

A partir de l'équation A7.31 suivante :

$$j\omega * \overline{\Delta c} = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2}$$

l'expression de $\overline{\Delta c}$ est obtenue, les solutions à cette équation étant :

$$\overline{\Delta c}(x) = A e^{\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{1/2} x} + B e^{-\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{1/2} x}$$

La condition à la limite $c(x = \delta) = c_e$ permet d'exprimer B en fonction de A :

$$\overline{\Delta c}(\delta) = A e^{\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{1/2} \delta} + B e^{-\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{1/2} \delta} = 0 \Rightarrow B = -A e^{2\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{1/2} \delta}$$

En utilisant le sinus hyperbolique : $sh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$, l'expression de $\overline{\Delta c}$ est alors :

$$\overline{\Delta c}(x) = 2A e^{\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \delta} sh\left(\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} (x - \delta)\right) \quad (Eq. A7.40)$$

L'équation A7.30 reliant $\frac{\partial \overline{\Delta c}}{\partial x}$ à $\overline{\Delta I_{red}}$ est utilisée pour établir l'expression de A. La dérivée de la fonction $sh(x)$ est la fonction cosinus hyperbolique :

$$D \frac{\partial \overline{\Delta c}}{\partial x} = -\frac{\overline{\Delta I_{red}}}{FS} \Rightarrow 2A \left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \delta} ch\left(\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} (x - \delta)\right) = -\frac{\overline{\Delta I_{red}}}{FS}$$

$$A = \frac{\overline{\Delta I_{red}}}{-2FSD \left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \delta} ch\left(\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} (x - \delta)\right)}$$

L'expression de $\overline{\Delta c}$ en fonction de $\overline{\Delta I_{red}}$ s'exprime alors à l'aide de la fonction tangente hyperbolique $th(x) = \frac{sh(x)}{ch(x)} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$:

$$\overline{\Delta c}(x) = \frac{th\left(\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} (x - \delta)\right)}{(j\omega D)^{\frac{1}{2}}} * \left(\frac{\overline{\Delta I_{red}}}{-FS}\right)$$

La condition aux limites $c(x=0) = c_{el} \rightarrow \overline{\Delta c}(x=0) = \overline{\Delta c_{el}}$ permet d'exprimer $\overline{\Delta c_{el}}$ en fonction de $\overline{\Delta I_{red}}$:

$$\overline{\Delta c_{el}} = \frac{-th\left(\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \delta\right)}{(j\omega D)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\overline{\Delta I_{red}}}{-FS}\right) \quad (Eq. A7.41)$$

Cette expression est utilisée dans l'équation A7.29 pour établir $\overline{\Delta I_{red}}$ en fonction de $\overline{\Delta E}$:

$$\overline{\Delta I_{red}} = \frac{\overline{\Delta E}}{R_{t_{red}}} - k_{red} \frac{th\left(\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \delta\right)}{(j\omega D)^{\frac{1}{2}}} \overline{\Delta I_{red}}$$

Ce qui donne :

$$\overline{\Delta I_{red}} = \frac{\overline{\Delta E}}{R_{t_{red}} * \left(1 + k_{red} \frac{th\left(\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \delta\right)}{(j\omega D)^{\frac{1}{2}}}\right)} \quad (Eq. A7.42)$$

On pose :

$$Z_{d_{red}} = R_{t_{red}} * k_{red} \frac{th\left(\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \delta\right)}{(j\omega D)^{\frac{1}{2}}} \quad (Eq. A7.43)$$

Cette grandeur homogène à des Ohms est une impédance de Warburg qui modélise le processus de diffusion [102, 199].

L'expression de $\overline{\Delta I_{red}}$ est alors la suivante :

$$\overline{\Delta I_{red}} = \frac{1}{R_{t_{red}} + Z_{d_{red}}} \overline{\Delta E} \quad (Eq. A7.44)$$

4) Expression de l'impédance faradique du mécanisme réactionnel

Le courant faradique est la somme des courants anodiques et cathodiques, donc d'oxydation et de réduction. Dans notre cas il faut donc considérer les deux courants d'oxydation d'Al et Mg et le courant de réduction :

$$\overline{\Delta I_f} = \overline{\Delta I_{ox}} + \overline{\Delta I_{ox}'} + \overline{\Delta I_{red}} \quad (Eq. A7.45)$$

L'impédance faradique est définie par :

$$Z_f = \frac{\overline{\Delta E}}{\overline{\Delta I_f}} \quad (Eq. A7.46)$$

En détaillant les expressions établies pour les trois courants (équations A7.36, A7.37 et A7.44), l'inverse de l'impédance faradique est alors exprimée par :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\overline{\Delta I_f}}{\overline{\Delta E}} = \frac{1}{R_{t_{ox}} + \frac{R_{ox}}{1 + j\omega C_{ox} R_{ox}}} + \frac{1}{R_{t_{ox}'} + \frac{R_{ox}'}{1 + j\omega C_{ox}' R_{ox}'}} + \frac{1}{R_{t_{red}} + Z_{d_{red}}} \quad (Eq. A7.47)$$

D'un point de vue électrique, la somme de ces trois termes inversés correspond à trois branches électriques en parallèle sur le circuit électrique :

- la 1^{ère} branche (oxydation de l'aluminium) est composée d'une résistance $R_{t_{ox}}$ en série avec un circuit $R_{ox} // C_{ox}$ en parallèle ;
- la 2^{ème} branche (oxydation du magnésium) est identique avec une résistance $R_{t_{ox}'}$ en série avec un circuit $R_{ox}' // C_{ox}'$ en parallèle ;
- la 3^{ème} branche (réduction de l'eau) est composée d'une résistance $R_{t_{red}}$ en série avec une impédance de Warburg.

Annexe 8 Coefficient de transfert de charge de réduction de l'eau

L'équation permettant de calculer le courant de corrosion I_{corr} à partir de la résistance faradique R_f mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique (Eq.III.13 du Chapitre III 2.4.5) nécessite d'établir la valeur du coefficient de transfert de charge de réduction de l'eau α_{red} . Par définition, $0 \leq \alpha_{red} \leq 1$.

La quasi-totalité des coefficients de transfert de charge rapportés dans la littérature ont une valeur comprise entre 0.4 et 0.6, avec la majorité des coefficients proches de 0,5 [200]. Le coefficient de transfert de charge peut être mesuré en établissant la courbe intensité-potential du système en régime stationnaire et en simulant la courbe. Dans le cas d'un transfert de charge cathodique, l'expression du coefficient est la suivante [201, 202] :

$$\frac{\alpha_c}{\nu} = -\frac{RT}{nF} \left(\frac{\partial \ln(|I_c|)}{\partial E} \right) \quad (Eq. A8.1)$$

avec α_c le coefficient de transfert de charge cathodique ; ν le nombre stœchiométrique de complexes identiques activés (consommés/formés) par la réaction engendrant le transfert de n électrons.

Par cette méthode, Bouhier *et al* [35] ont mesuré, dans le cas d'une électrode de Pt dans l'eau, un coefficient de transfert de charge de réduction de l'eau égal à 0,5.

Par ailleurs, le coefficient de transfert de charge est également relié à l'expression du coefficient de Stern-Geary B [99, 200] déterminé par la méthode des pentes de Tafel :

$$B \sim \frac{1}{b_c} = \frac{RT}{\alpha_c n F} \quad (Eq. A8.2)$$

Dans le cas de la réaction cathodique, Perona *et al* [91] ont déterminé que $B = 26 \text{ mV}$ dans le cas de la corrosion de l'aluminium d'après la littérature. En considérant $n = 2$ électrons échangés dans le cas de la réduction d'une molécule d'eau (et $R = 8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, $F = 96485 \text{ C}/\text{mol}$, $T = 298 \text{ K}$), cela correspond à $\alpha_c = 0,494$.

Par conséquent, nous considérerons dans cette étude pour la réduction de l'eau que le coefficient de transfert de charge cathodique α_{red} est égal à 0,5.

Annexe 9 Diagrammes de Nyquist et Bode des spectres d'impédance expérimentaux et modélisés en solution

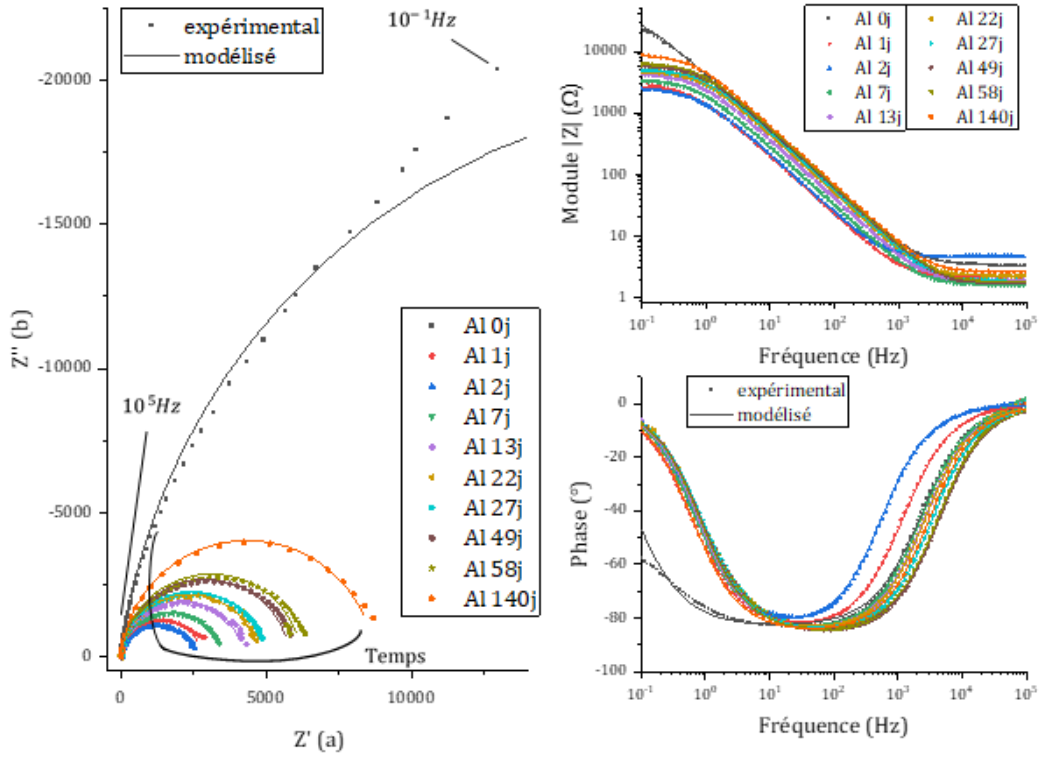


Figure A9.1 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (Al dans « SIM intermédiaire »).

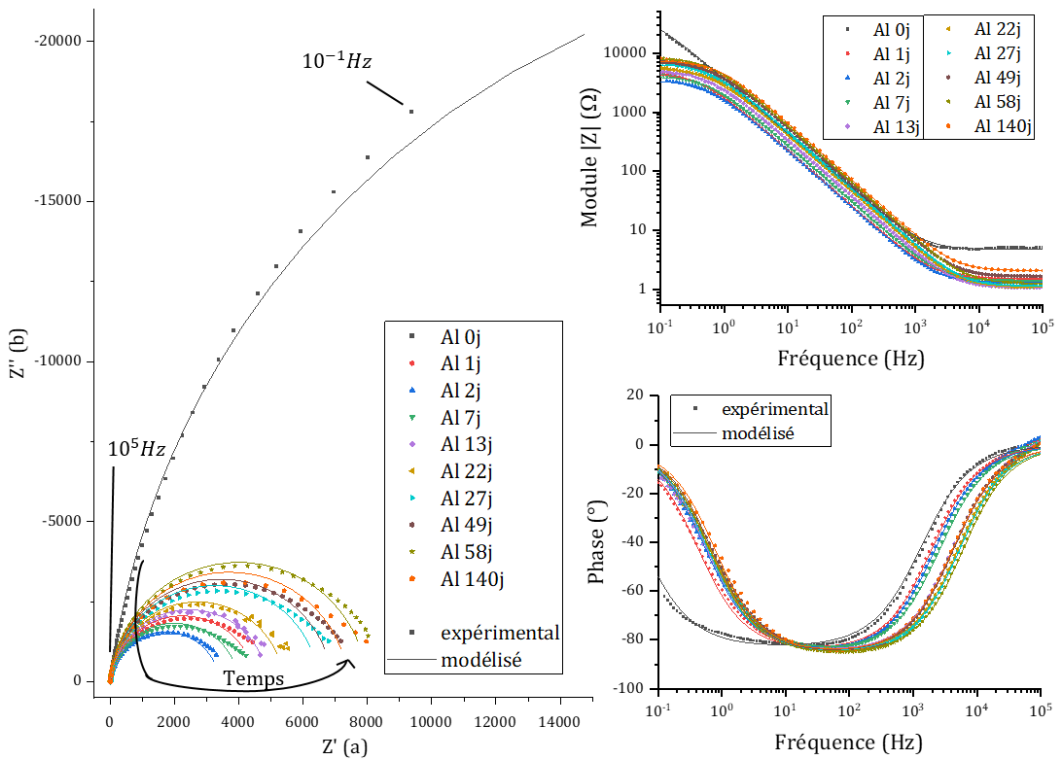


Figure A9.2 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (Al dans « SIM MKP »).

Annexes

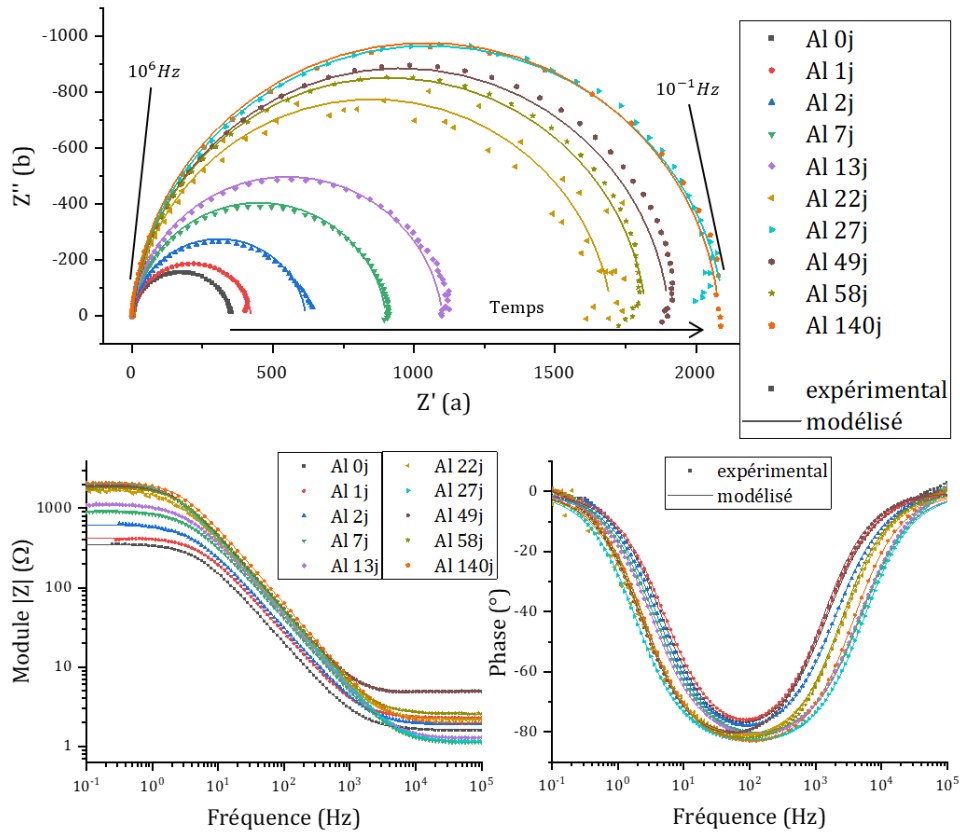


Figure A9.3 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (Al dans « SIM MKP KP »).

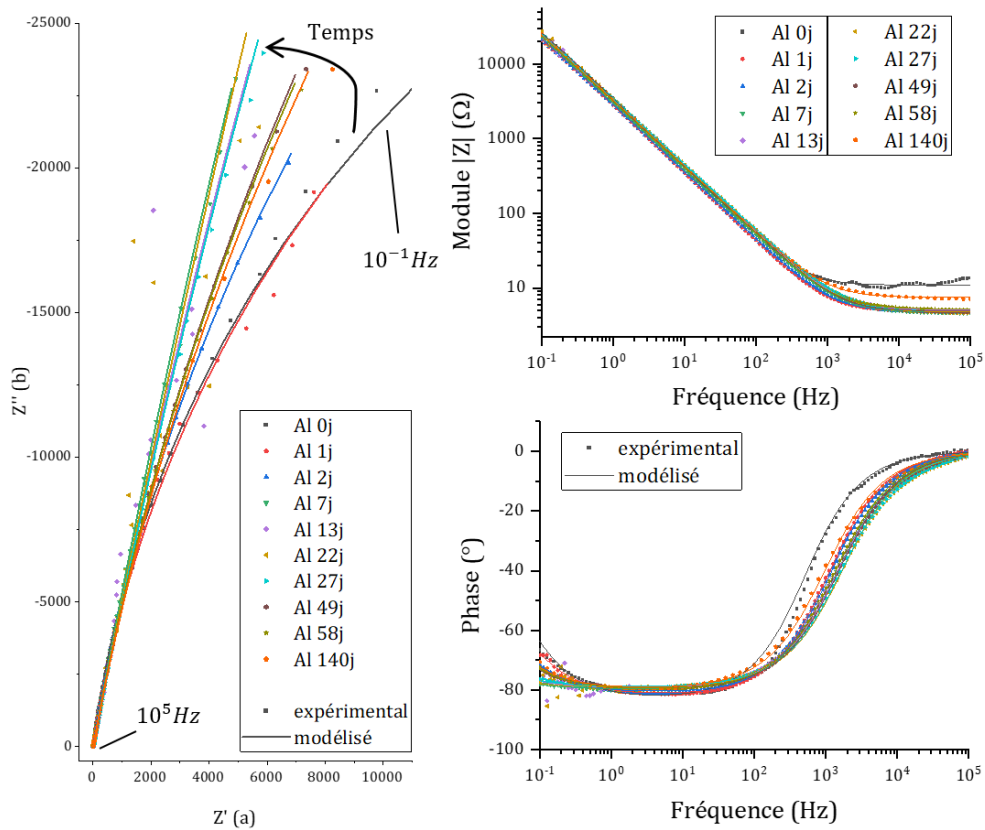


Figure A9.4 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (Al dans « SIM éq K-struvite »).

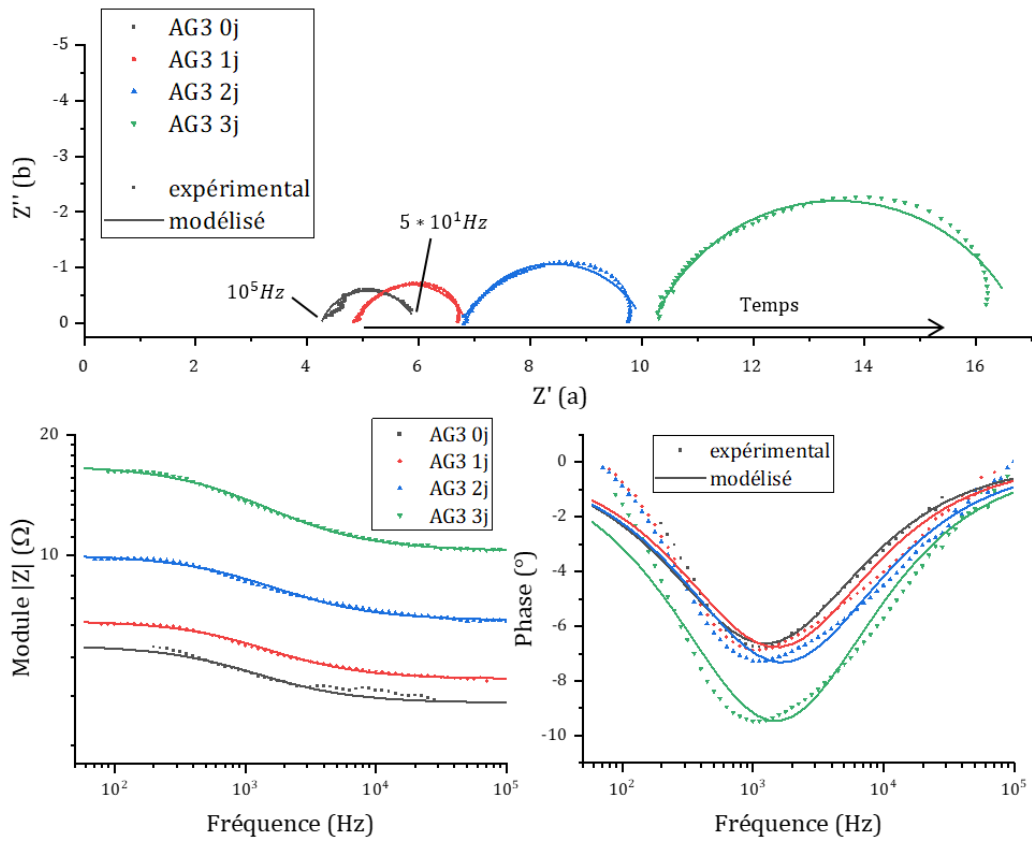


Figure A9.5 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (AG3 dans « SIM Portland »).

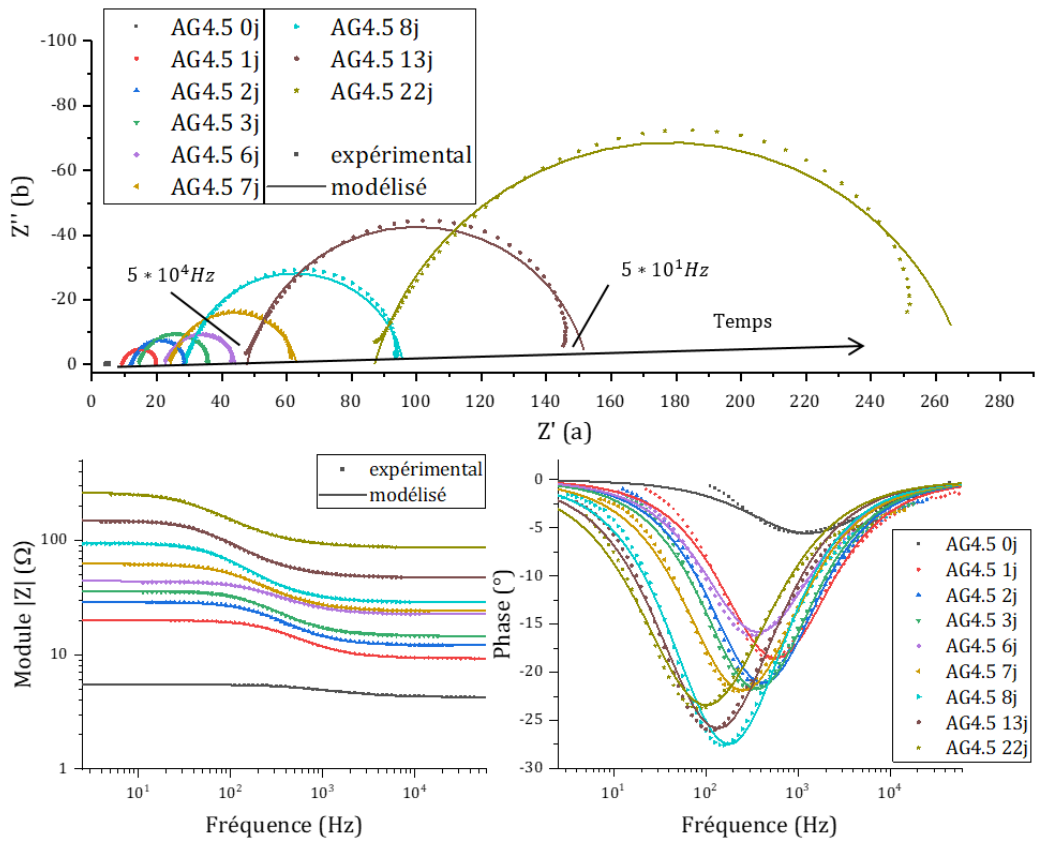


Figure A9.6 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (AG4,5 dans « SIM Portland »).

Annexes

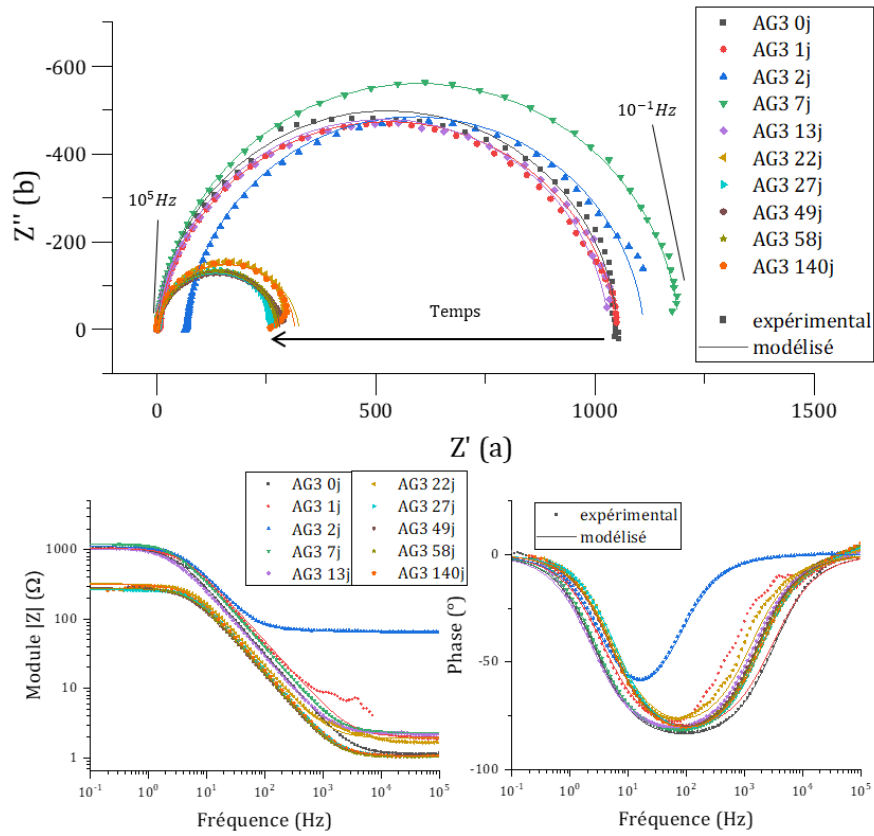


Figure A9.7 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (AG3 dans « SIM MKP KPB »).

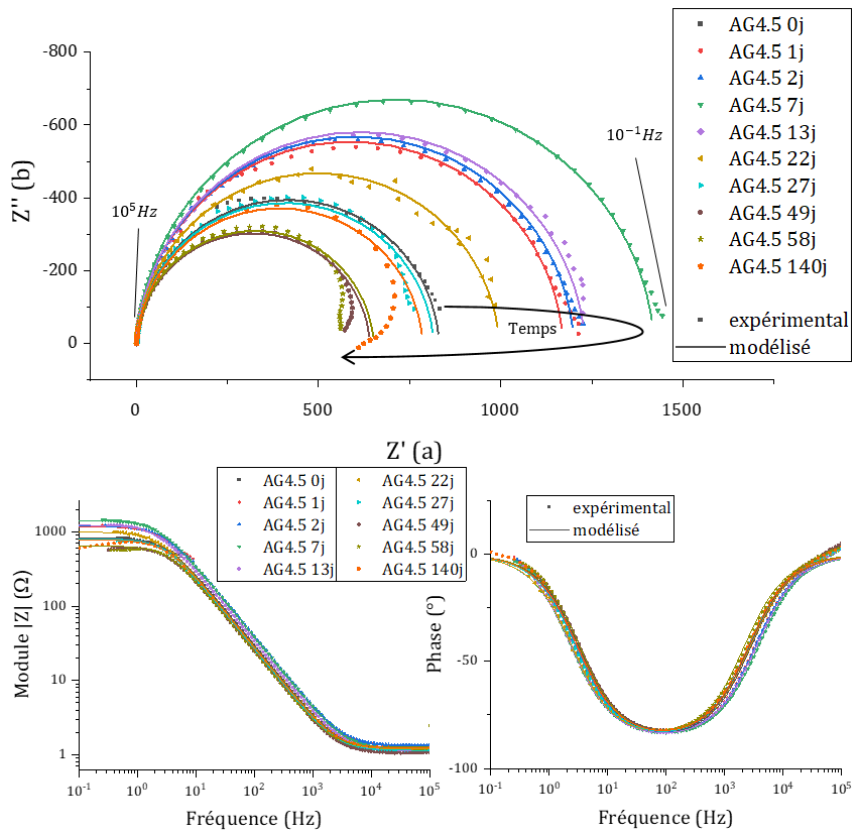


Figure A9.8 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (AG4,5 dans « SIM MKP KPB »).

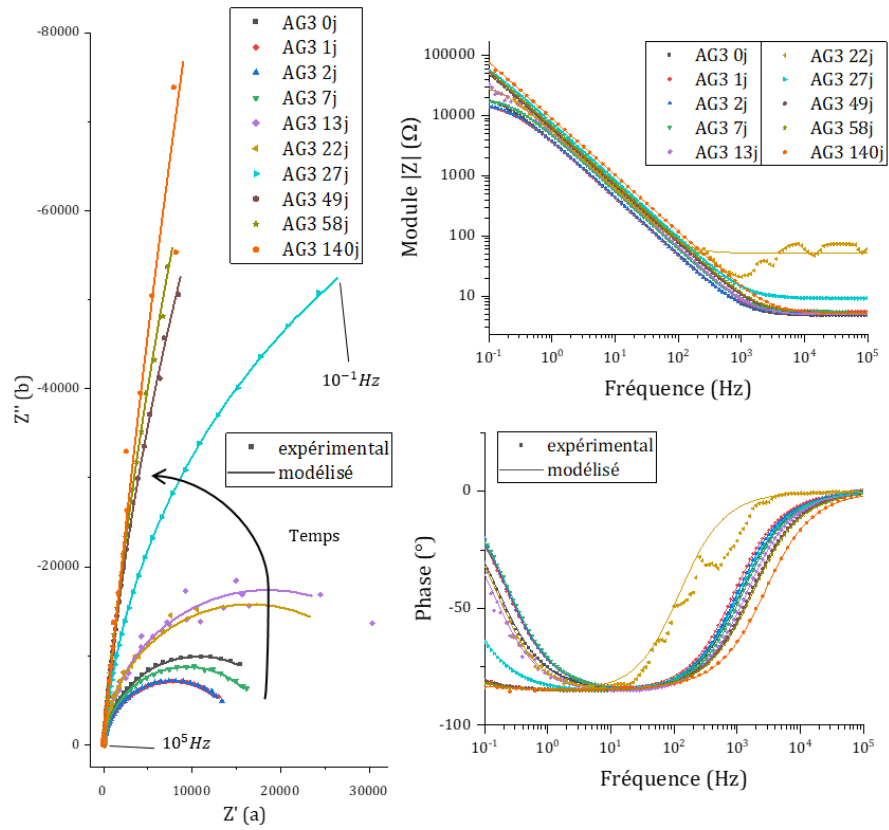


Figure A9.9 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (AG3 dans « SIM équilibre K-struvite+B »).

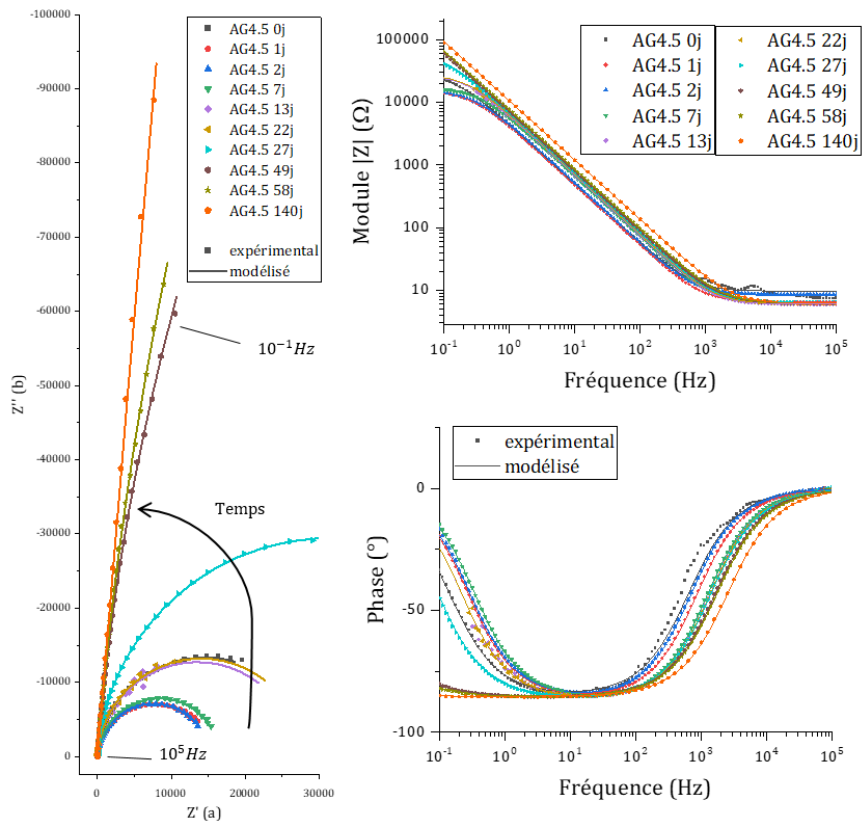


Figure A9.10 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (AG4,5 dans « SIM équilibre K-struvite+B »).

Annexe 10 Spectres XPS haute résolution acquis sur les références et les échantillons d'aluminium corrodés en solution

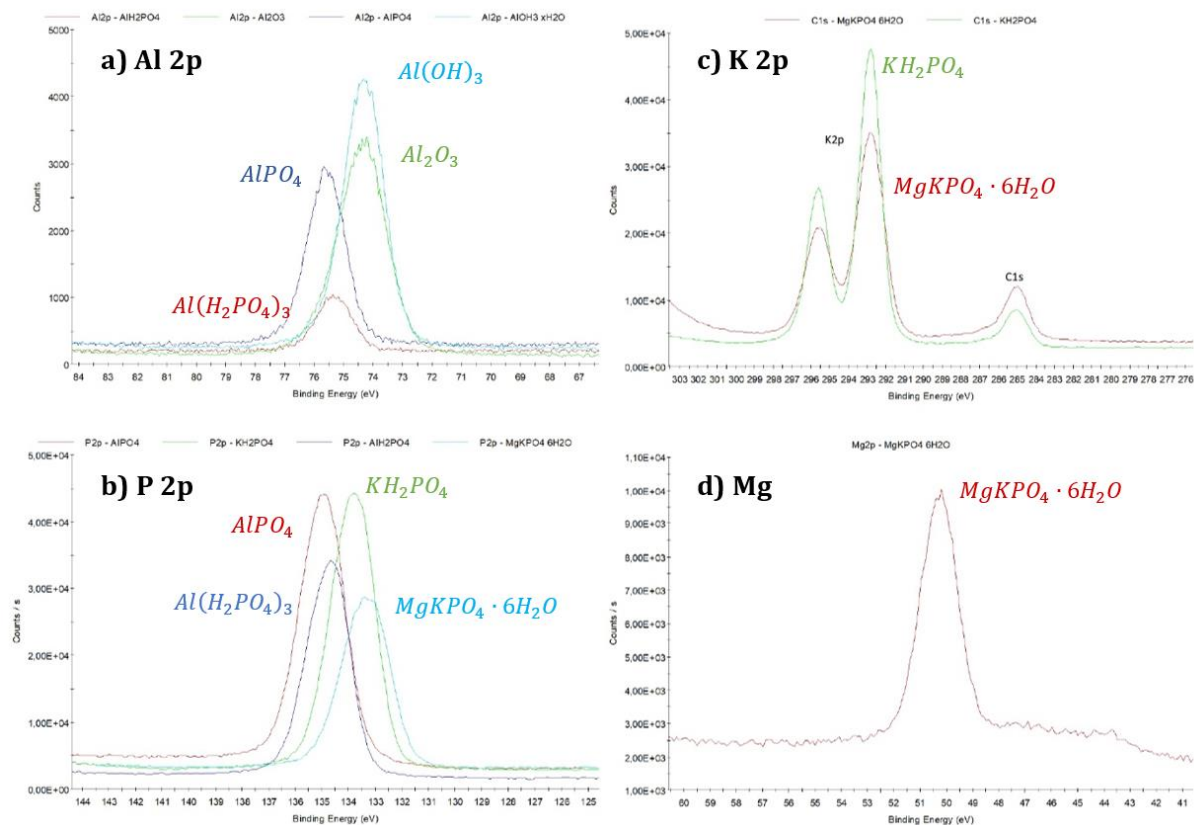


Figure A10.1 : spectres XPS haute résolution des poudres de référence pour l'identification des produits de passivation.

Annexes

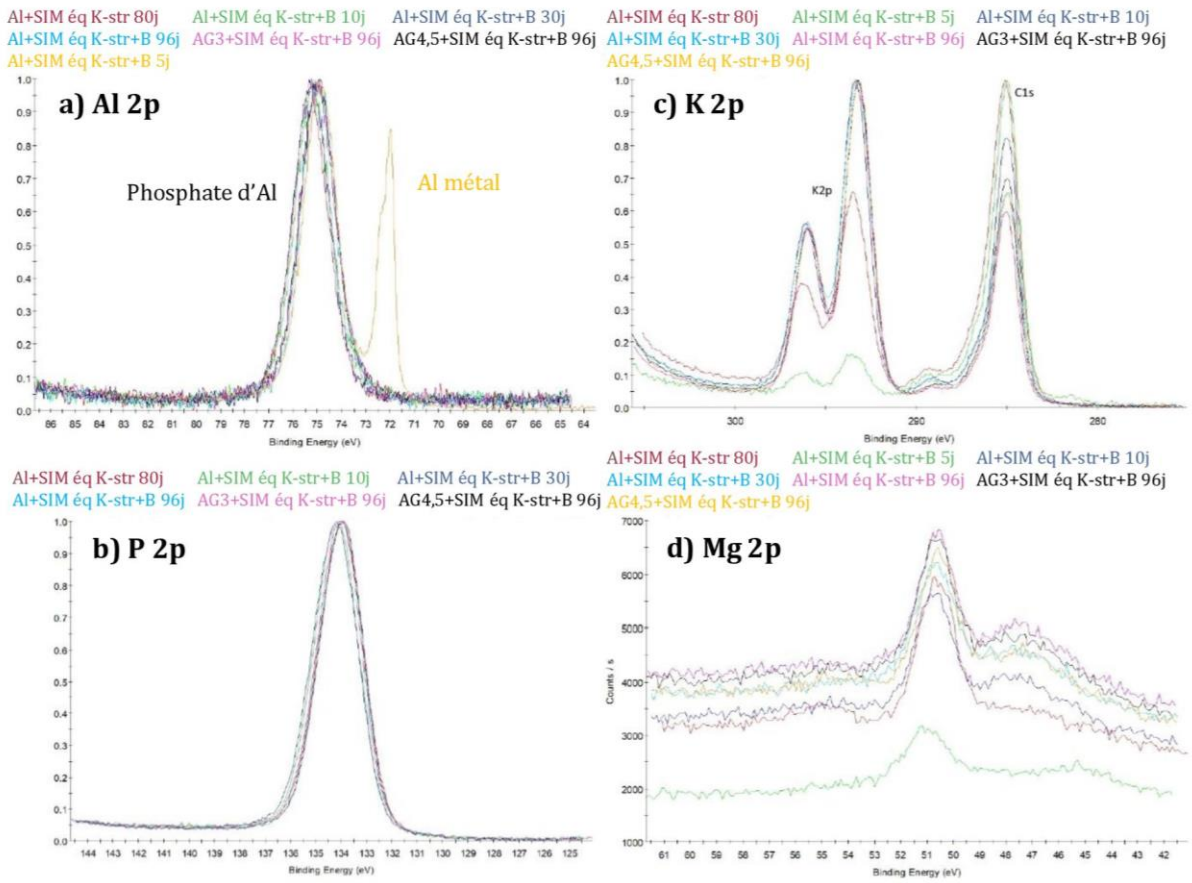


Figure A10.2 : spectres XPS haute résolution des surfaces d'échantillons corrodés en solution porale de pâte de ciment MKP.

Annexe 11 Diagrammes de Nyquist et Bode des spectres d'impédance expérimentaux et modélisés en mortier MKP

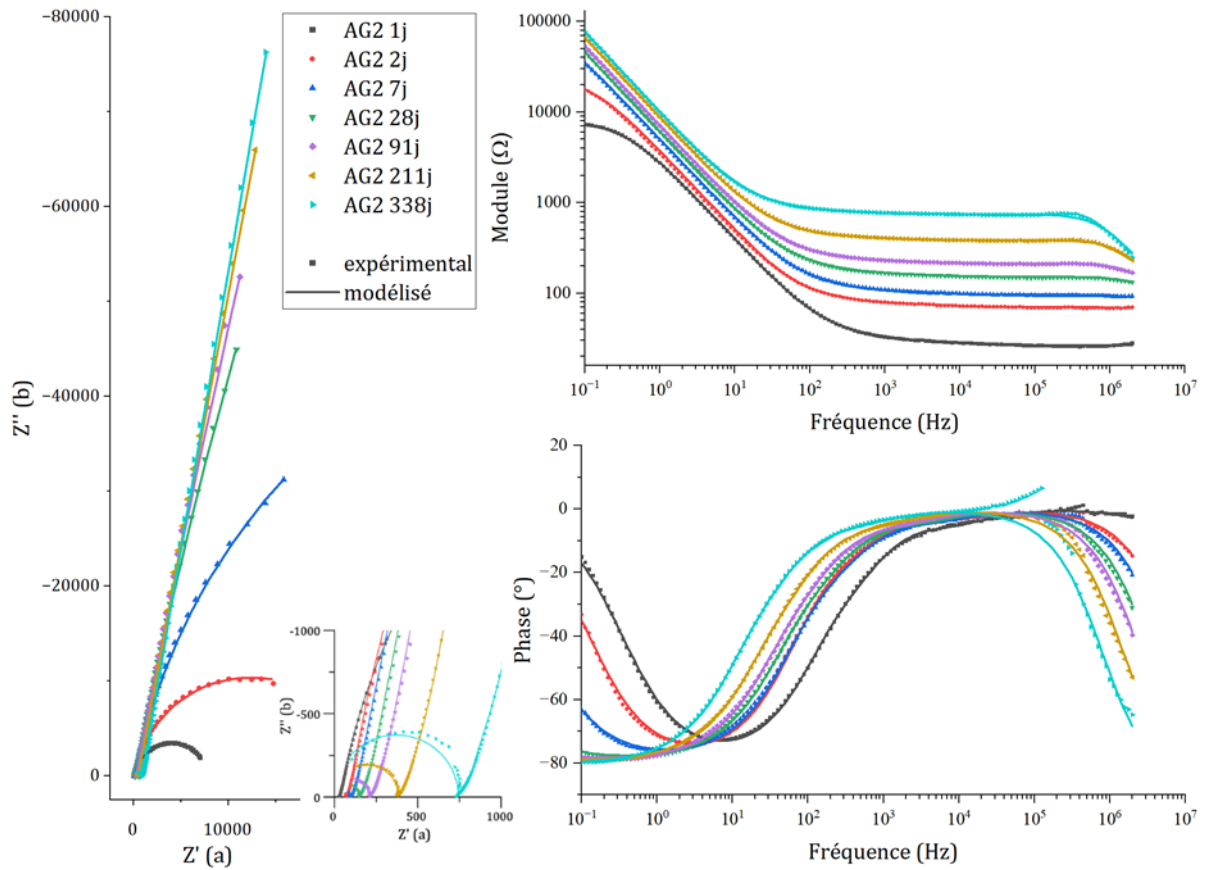


Figure A11.1 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (AG2 dans mortier MKP).

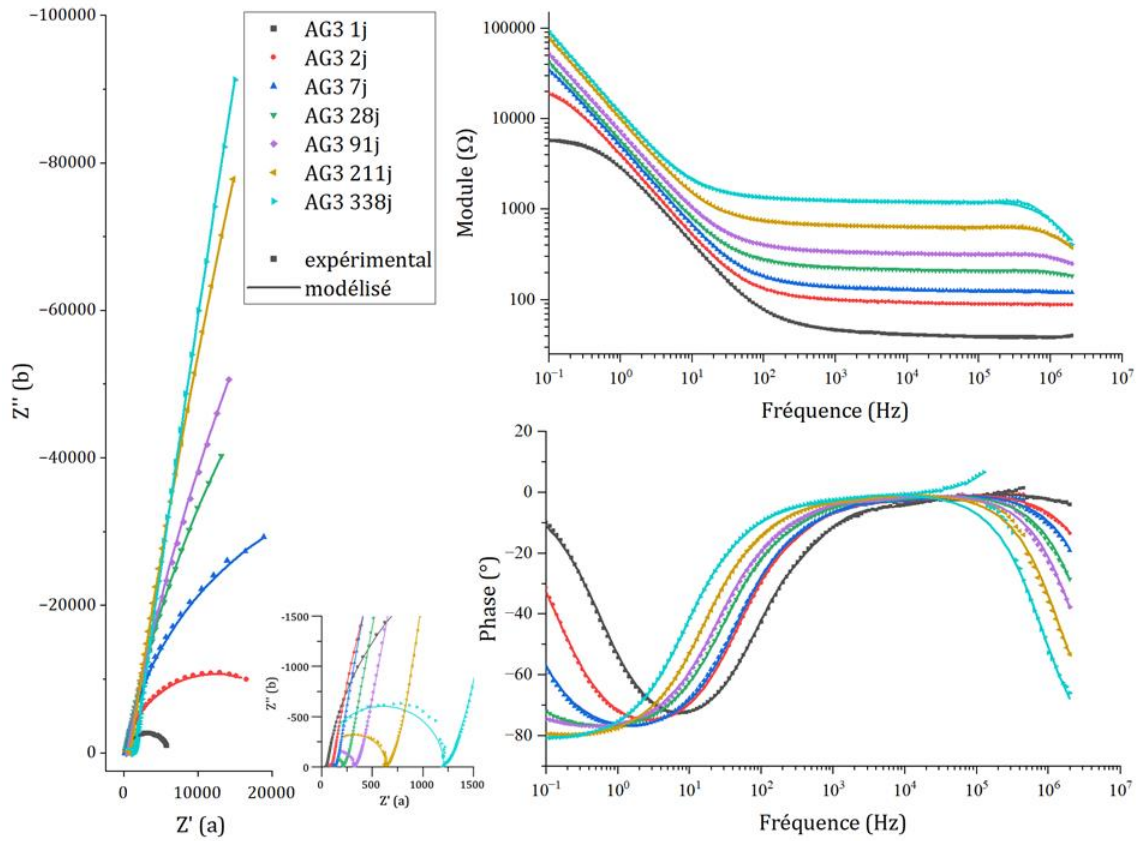


Figure A11.2 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (AG3 dans mortier MKP).

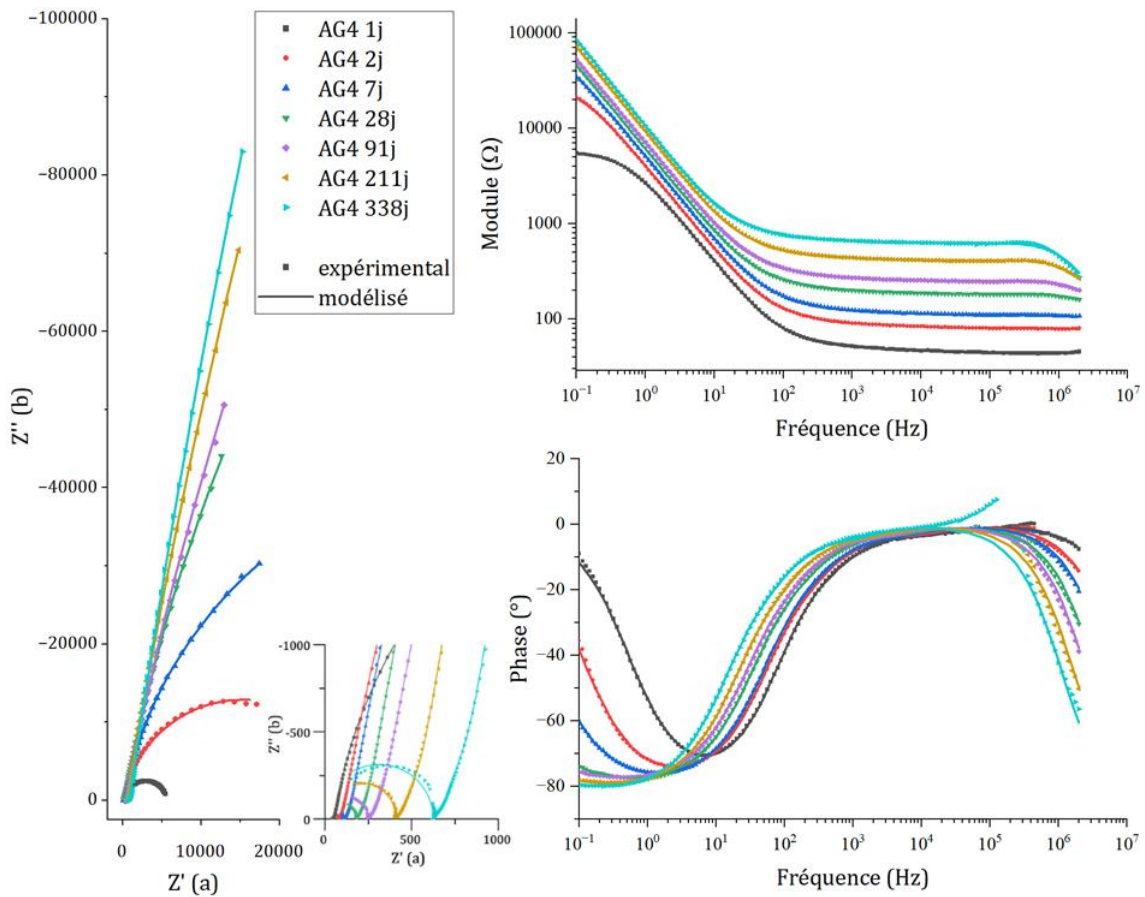


Figure A11.3 : spectres d'impédance expérimentaux et modélisés (AG4 dans mortier MKP).

Annexe 12 Paramètres de modélisation des spectres d'impédance mesurés en mortier MKP

Tableau A12.1 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'aluminium pur 99,996%_{mas} en mortier MKP (surface $S = 2,94 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	C_m	R_e	R_{p1}	C_{p1}	R_{p2}	C_{p2}	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	F	Ω	Ω	F	Ω	F	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
1	-0,80	$1,4 \times 10^{-10}$	54	277	$1,1 \times 10^{-6}$	367	$3,2 \times 10^{-8}$	$6,2 \times 10^{-5}$	0,90	$1,0 \times 10^4$	5%
2	-0,67	$2,3 \times 10^{-10}$	129	562	$1,0 \times 10^{-6}$	873	$3,0 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-5}$	0,91	$4,1 \times 10^4$	2%
3	-0,53	$2,4 \times 10^{-10}$	159	621	$1,1 \times 10^{-6}$	969	$3,1 \times 10^{-8}$	$4,6 \times 10^{-5}$	0,89	$1,3 \times 10^5$	4%
6	-0,62	$2,4 \times 10^{-10}$	197	731	$1,2 \times 10^{-6}$	1180	$3,2 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-5}$	0,89	$3,4 \times 10^5$	3%
7	-0,61	$2,4 \times 10^{-10}$	196	704	$1,3 \times 10^{-6}$	1150	$3,3 \times 10^{-8}$	$4,6 \times 10^{-5}$	0,88	$3,2 \times 10^5$	3%
14	-0,60	$2,4 \times 10^{-10}$	282	942	$1,4 \times 10^{-6}$	1560	$3,5 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-5}$	0,88	$1,4 \times 10^6$	7%
21	-0,59	$2,5 \times 10^{-10}$	313	1060	$1,4 \times 10^{-6}$	1710	$4,0 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-5}$	0,87	$3,0 \times 10^6$	17%
28	-0,57	$2,4 \times 10^{-10}$	318	1060	$1,5 \times 10^{-6}$	1720	$4,1 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-5}$	0,87	$2,0 \times 10^6$	15%
59	-0,49	$2,4 \times 10^{-10}$	389	1270	$1,5 \times 10^{-6}$	2070	$4,0 \times 10^{-8}$	$3,9 \times 10^{-5}$	0,86	$5,0 \times 10^6$	10%
91	-0,46	$2,3 \times 10^{-10}$	426	1440	$1,5 \times 10^{-6}$	2300	$4,1 \times 10^{-8}$	$3,8 \times 10^{-5}$	0,86	$5,0 \times 10^6$	20%
118	-0,39	$2,3 \times 10^{-10}$	485	1720	$1,3 \times 10^{-6}$	2740	$3,7 \times 10^{-8}$	$3,7 \times 10^{-5}$	0,85	$5,0 \times 10^6$	20%
148	-0,41	$2,3 \times 10^{-10}$	431	1600	$1,3 \times 10^{-6}$	2540	$3,5 \times 10^{-8}$	$3,8 \times 10^{-5}$	0,85	$1,3 \times 10^6$	8%
181	-0,37	$2,2 \times 10^{-10}$	507	2060	$1,0 \times 10^{-6}$	3260	$2,9 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-5}$	0,84	$3,0 \times 10^6$	33%
211	-0,32	$2,2 \times 10^{-10}$	572	2430	$9,8 \times 10^{-7}$	3800	$2,8 \times 10^{-8}$	$3,4 \times 10^{-5}$	0,83	$1,0 \times 10^7$	20%
244	-0,35	$2,0 \times 10^{-10}$	555	2420	$9,0 \times 10^{-7}$	3710	$2,5 \times 10^{-8}$	$3,4 \times 10^{-5}$	0,84	$1,0 \times 10^7$	30%
279	-0,21	$1,9 \times 10^{-10}$	753	2740	$1,2 \times 10^{-6}$	4080	$4,1 \times 10^{-8}$	$2,9 \times 10^{-5}$	0,84	$4,0 \times 10^7$	25%
308	-0,30	$1,9 \times 10^{-10}$	787	3130	$1,2 \times 10^{-6}$	4660	$4,1 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-5}$	0,85	$4,0 \times 10^7$	25%
338	-0,29	$1,8 \times 10^{-10}$	831	3430	$1,1 \times 10^{-6}$	5040	$3,8 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-5}$	0,85	$4,0 \times 10^7$	25%

Tableau A12.2 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'Al/Mg 2%_{mas} en mortier MKP (surface $S = 3,56 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	C_m	R_e	R_{p1}	C_{p1}	R_{p2}	C_{p2}	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	F	Ω	Ω	F	Ω	F	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
1	-0,70	$1,5 \times 10^{-10}$	35	192	$1,8 \times 10^{-6}$	259	$5,9 \times 10^{-8}$	$6,3 \times 10^{-5}$	0,89	$8,1 \times 10^3$	2%
2	-0,52	$2,9 \times 10^{-10}$	85	680	$5,2 \times 10^{-7}$	950	$2,0 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-5}$	0,90	$2,5 \times 10^4$	4%
3	-0,31	$3,0 \times 10^{-10}$	101	762	$5,0 \times 10^{-7}$	1080	$1,9 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-5}$	0,88	$5,3 \times 10^4$	2%
6	-0,22	$3,1 \times 10^{-10}$	123	868	$5,7 \times 10^{-7}$	1300	$2,1 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-5}$	0,88	$1,3 \times 10^5$	2%
7	-0,24	$3,0 \times 10^{-10}$	120	800	$6,5 \times 10^{-7}$	1240	$2,2 \times 10^{-8}$	$3,9 \times 10^{-5}$	0,88	$1,3 \times 10^5$	4%
14	-0,16	$3,1 \times 10^{-10}$	170	1100	$7,0 \times 10^{-7}$	1700	$2,2 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-5}$	0,88	$5,7 \times 10^5$	4%
21	-0,16	$3,1 \times 10^{-10}$	179	1050	$1,0 \times 10^{-6}$	1600	$3,0 \times 10^{-8}$	$3,4 \times 10^{-5}$	0,88	$7,0 \times 10^5$	7%
28	-0,16	$3,1 \times 10^{-10}$	190	1210	$7,5 \times 10^{-7}$	1910	$2,2 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-5}$	0,88	$1,1 \times 10^6$	9%
59	-0,12	$3,0 \times 10^{-10}$	240	1520	$7,8 \times 10^{-7}$	2330	$2,3 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-5}$	0,88	$2,7 \times 10^6$	11%
91	-0,10	$3,0 \times 10^{-10}$	267	1780	$8,0 \times 10^{-7}$	2580	$2,8 \times 10^{-8}$	$2,8 \times 10^{-5}$	0,88	$3,0 \times 10^6$	17%
118	-0,03	$2,9 \times 10^{-10}$	333	2180	$9,0 \times 10^{-7}$	3250	$3,1 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-5}$	0,88	$5,0 \times 10^7$	40%
148	-0,06	$2,9 \times 10^{-10}$	299	2090	$7,8 \times 10^{-7}$	2950	$2,9 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-5}$	0,88	$5,0 \times 10^6$	40%
181	0,04	$2,8 \times 10^{-10}$	381	3870	$6,9 \times 10^{-7}$	4080	$2,7 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-5}$	0,88	$8,0 \times 10^6$	25%
211	0,12	$2,7 \times 10^{-10}$	474	3440	$7,7 \times 10^{-7}$	5030	$2,8 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-5}$	0,88	$2,0 \times 10^7$	25%
244	0,06	$2,8 \times 10^{-10}$	476	3870	$4,0 \times 10^{-7}$	5390	$1,4 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-5}$	0,89	$1,1 \times 10^7$	27%
279	0,16	$2,9 \times 10^{-10}$	663	5090	$6,3 \times 10^{-7}$	7020	$3,1 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-5}$	0,89	$2,0 \times 10^7$	25%
308	0,16	$2,8 \times 10^{-10}$	750	5680	$6,7 \times 10^{-7}$	7830	$3,2 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-5}$	0,89	$3,0 \times 10^7$	33%
338	0,18	$2,7 \times 10^{-10}$	905	7190	$5,9 \times 10^{-7}$	10000	$2,9 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-5}$	0,89	$5,0 \times 10^7$	40%

Tableau A12.3 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'Al/Mg 3%_{mas} en mortier MKP (surface $S = 3,48 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	C_m	R_e	R_{p1}	C_{p1}	R_{p2}	C_{p2}	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	F	Ω	Ω	F	Ω	F	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
1	-0,73	$1,4 \times 10^{-10}$	52	276	$1,3 \times 10^{-6}$	402	$4,1 \times 10^{-8}$	$5,3 \times 10^{-5}$	0,92	$6,0 \times 10^3$	2%
2	-0,65	$2,1 \times 10^{-10}$	110	825	$6,6 \times 10^{-7}$	1280	$1,5 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-5}$	0,92	$2,5 \times 10^4$	2%
3	-0,58	$2,1 \times 10^{-10}$	126	1100	$2,8 \times 10^{-7}$	1890	$6,5 \times 10^{-9}$	$4,1 \times 10^{-5}$	0,91	$5,3 \times 10^4$	2%
6	-0,49	$2,1 \times 10^{-10}$	155	1300	$3,5 \times 10^{-7}$	2060	$8,9 \times 10^{-9}$	$3,8 \times 10^{-5}$	0,90	$9,7 \times 10^4$	2%
7	-0,53	$2,1 \times 10^{-10}$	150	1260	$3,6 \times 10^{-7}$	1950	$9,5 \times 10^{-9}$	$3,7 \times 10^{-5}$	0,90	$8,5 \times 10^4$	2%
14	-0,52	$2,2 \times 10^{-10}$	217	1920	$3,2 \times 10^{-7}$	3070	$7,5 \times 10^{-9}$	$3,5 \times 10^{-5}$	0,89	$2,7 \times 10^5$	4%
21	-0,54	$2,1 \times 10^{-10}$	228	1980	$3,3 \times 10^{-7}$	3240	$8,0 \times 10^{-9}$	$3,5 \times 10^{-5}$	0,89	$2,7 \times 10^5$	7%
28	-0,55	$2,1 \times 10^{-10}$	248	2210	$3,0 \times 10^{-7}$	3650	$7,1 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^{-5}$	0,89	$3,1 \times 10^5$	5%
59	-0,35	$2,0 \times 10^{-10}$	317	3330	$2,3 \times 10^{-7}$	5150	$6,3 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^{-5}$	0,86	$4,1 \times 10^5$	2%
91	-0,45	$1,9 \times 10^{-10}$	376	3500	$3,0 \times 10^{-7}$	5740	$7,3 \times 10^{-9}$	$2,8 \times 10^{-5}$	0,89	$6,1 \times 10^5$	3%
118	-0,34	$1,9 \times 10^{-10}$	466	4430	$2,8 \times 10^{-7}$	7310	$7,5 \times 10^{-9}$	$2,6 \times 10^{-5}$	0,88	$8,0 \times 10^5$	6%
148	-0,35	$1,8 \times 10^{-10}$	440	4360	$2,5 \times 10^{-7}$	6780	$7,8 \times 10^{-9}$	$2,7 \times 10^{-5}$	0,89	$7,0 \times 10^5$	7%
181	-0,18	$1,8 \times 10^{-10}$	585	5620	$2,6 \times 10^{-7}$	9220	$7,5 \times 10^{-9}$	$2,2 \times 10^{-5}$	0,90	$1,4 \times 10^6$	7%
211	-0,06	$1,7 \times 10^{-10}$	747	6990	$2,7 \times 10^{-7}$	11800	$8,5 \times 10^{-9}$	$1,9 \times 10^{-5}$	0,91	$2,6 \times 10^6$	12%
244	-0,10	$1,7 \times 10^{-10}$	798	7840	$2,5 \times 10^{-7}$	10500	$1,1 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-5}$	0,91	$2,8 \times 10^6$	11%
279	-0,02	$1,7 \times 10^{-10}$	1090	10200	$2,8 \times 10^{-7}$	14600	$1,2 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-5}$	0,91	$5,0 \times 10^6$	20%
308	-0,01	$1,6 \times 10^{-10}$	1180	11200	$2,8 \times 10^{-7}$	15800	$1,2 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-5}$	0,91	$6,0 \times 10^6$	17%
338	0,01	$1,6 \times 10^{-10}$	1410	14300	$2,5 \times 10^{-7}$	20600	$1,2 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-5}$	0,91	$9,0 \times 10^6$	22%

Annexes

Tableau A12.4 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'Al/Mg 4%_{mas} en mortier MKP (surface S = 3,65 cm²).

Echéance	OCP	C_m	R_e	R_{p1}	C_{p1}	R_{p2}	C_{p2}	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	F	Ω	Ω	F	Ω	F	F · s^{β-1}		Ω	%
1	-0,72	2,3 × 10 ⁻¹⁰	55	427	7,0 × 10 ⁻⁷	551	2,5 × 10 ⁻⁸	5,9 × 10 ⁻⁵	0,91	5,7 × 10 ³	2%
2	-0,49	2,5 × 10 ⁻¹⁰	100	673	7,8 × 10 ⁻⁷	1080	1,9 × 10 ⁻⁸	4,7 × 10 ⁻⁵	0,90	3,0 × 10 ⁴	3%
3	-0,44	2,6 × 10 ⁻¹⁰	113	921	4,1 × 10 ⁻⁷	1450	1,4 × 10 ⁻⁸	4,2 × 10 ⁻⁵	0,89	5,0 × 10 ⁴	2%
6	-0,41	2,6 × 10 ⁻¹⁰	140	1070	4,8 × 10 ⁻⁷	1720	1,7 × 10 ⁻⁸	3,8 × 10 ⁻⁵	0,89	9,8 × 10 ⁴	2%
7	-0,44	2,6 × 10 ⁻¹⁰	136	1030	5,2 × 10 ⁻⁷	1600	2,0 × 10 ⁻⁸	3,8 × 10 ⁻⁵	0,89	1,0 × 10 ⁵	2%
14	-0,31	2,6 × 10 ⁻¹⁰	195	1390	5,0 × 10 ⁻⁷	2310	1,4 × 10 ⁻⁸	3,4 × 10 ⁻⁵	0,88	2,5 × 10 ⁵	2%
21	-0,45	2,6 × 10 ⁻¹⁰	206	1440	5,0 × 10 ⁻⁷	2530	1,3 × 10 ⁻⁸	3,3 × 10 ⁻⁵	0,89	3,6 × 10 ⁵	3%
28	-0,46	2,5 × 10 ⁻¹⁰	225	1560	5,2 × 10 ⁻⁷	2690	1,4 × 10 ⁻⁸	3,2 × 10 ⁻⁵	0,89	4,6 × 10 ⁵	4%
59	-0,39	2,5 × 10 ⁻¹⁰	280	1930	5,1 × 10 ⁻⁷	3230	1,3 × 10 ⁻⁸	3,1 × 10 ⁻⁵	0,88	6,8 × 10 ⁵	4%
91	-0,33	2,5 × 10 ⁻¹⁰	309	2170	5,0 × 10 ⁻⁷	3500	1,6 × 10 ⁻⁸	2,9 × 10 ⁻⁵	0,88	9,0 × 10 ⁵	6%
118	-0,26	2,4 × 10 ⁻¹⁰	373	2620	4,7 × 10 ⁻⁷	4320	1,5 × 10 ⁻⁸	2,6 × 10 ⁻⁵	0,88	1,3 × 10 ⁶	8%
148	-0,27	2,4 × 10 ⁻¹⁰	344	2360	5,1 × 10 ⁻⁷	3850	1,6 × 10 ⁻⁸	2,7 × 10 ⁻⁵	0,89	1,1 × 10 ⁶	5%
181	-0,15	2,3 × 10 ⁻¹⁰	424	2850	4,7 × 10 ⁻⁷	4740	1,4 × 10 ⁻⁸	2,4 × 10 ⁻⁵	0,89	1,4 × 10 ⁶	7%
211	-0,05	2,3 × 10 ⁻¹⁰	514	3290	5,1 × 10 ⁻⁷	5520	1,7 × 10 ⁻⁸	2,1 × 10 ⁻⁵	0,90	1,9 × 10 ⁶	11%
244	-0,07	2,4 × 10 ⁻¹⁰	516	3250	4,3 × 10 ⁻⁷	5260	1,1 × 10 ⁻⁸	2,0 × 10 ⁻⁵	0,90	1,8 × 10 ⁶	11%
279	-0,01	2,3 × 10 ⁻¹⁰	628	3910	5,4 × 10 ⁻⁷	6010	2,2 × 10 ⁻⁸	1,9 × 10 ⁻⁵	0,91	2,3 × 10 ⁶	9%
308	0,08	2,3 × 10 ⁻¹⁰	850	5040	5,7 × 10 ⁻⁷	8160	2,2 × 10 ⁻⁸	1,8 × 10 ⁻⁵	0,91	4,0 × 10 ⁶	13%
338	0,00	2,3 × 10 ⁻¹⁰	787	4950	5,0 × 10 ⁻⁷	7780	2,0 × 10 ⁻⁸	1,8 × 10 ⁻⁵	0,91	3,0 × 10 ⁶	17%

Annexes

Tableau A12.5 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE de l'Al/Mg 4,5%_{mas} en mortier MKP (surface $S = 3,48 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	C_m	R_e	R_{p1}	C_{p1}	R_{p2}	C_{p2}	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	F	Ω	Ω	F	Ω	F	$F \cdot s^{\beta-1}$		Ω	%
1	-0,69	$2,6 \times 10^{-10}$	51	422	$7,7 \times 10^{-7}$	488	$3,4 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-5}$	0,91	$8,0 \times 10^3$	3%
2	-0,52	$3,0 \times 10^{-10}$	88	497	$1,2 \times 10^{-6}$	737	$4,0 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-5}$	0,91	$3,6 \times 10^4$	3%
3	-0,46	$3,0 \times 10^{-10}$	101	620	$8,6 \times 10^{-7}$	901	$3,0 \times 10^{-8}$	$3,3 \times 10^{-5}$	0,90	$6,4 \times 10^4$	3%
6	-0,42	$3,1 \times 10^{-10}$	120	816	$5,2 \times 10^{-7}$	1270	$2,1 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-5}$	0,90	$1,5 \times 10^5$	3%
7	-0,45	$3,1 \times 10^{-10}$	116	770	$5,7 \times 10^{-7}$	1230	$2,3 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-5}$	0,90	$1,5 \times 10^5$	2%
14	-0,44	$3,2 \times 10^{-10}$	169	1060	$5,5 \times 10^{-7}$	1680	$2,5 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-5}$	0,90	$5,2 \times 10^5$	2%
21	-0,47	$3,2 \times 10^{-10}$	200	1200	$5,5 \times 10^{-7}$	1810	$1,4 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-5}$	0,90	$8,5 \times 10^5$	2%
28	-0,52	$3,2 \times 10^{-10}$	200	1270	$7,0 \times 10^{-7}$	2040	$2,5 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-5}$	0,90	$6,2 \times 10^5$	3%
59	-0,47	$3,1 \times 10^{-10}$	256	1640	$7,3 \times 10^{-7}$	2590	$2,6 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-5}$	0,90	$8,0 \times 10^5$	6%
91	-0,41	$3,1 \times 10^{-10}$	292	1920	$7,7 \times 10^{-7}$	2950	$3,0 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-5}$	0,89	$8,3 \times 10^5$	6%
118	-0,28	$3,1 \times 10^{-10}$	362	2600	$5,6 \times 10^{-7}$	4060	$2,3 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-5}$	0,89	$1,3 \times 10^6$	8%
148	-0,31	$3,0 \times 10^{-10}$	364	2300	$7,8 \times 10^{-7}$	3670	$3,2 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-5}$	0,90	$1,2 \times 10^6$	8%
181	-0,13	$3,0 \times 10^{-10}$	519	2810	$8,6 \times 10^{-7}$	4990	$3,3 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-5}$	0,90	$1,9 \times 10^6$	11%
211	-0,04	$2,9 \times 10^{-10}$	678	3450	$9,4 \times 10^{-7}$	6310	$3,8 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-5}$	0,91	$3,7 \times 10^6$	11%
244	-0,05	$3,0 \times 10^{-10}$	782	3400	$1,2 \times 10^{-6}$	6430	$4,3 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-5}$	0,91	$4,0 \times 10^6$	13%
279	0,07	$3,0 \times 10^{-10}$	1150	4170	$1,5 \times 10^{-6}$	8850	$5,6 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-5}$	0,91	$1,3 \times 10^7$	15%
308	0,09	$2,8 \times 10^{-10}$	1620	4970	$2,0 \times 10^{-6}$	11300	$7,2 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-5}$	0,91	$4,0 \times 10^7$	25%
338	0,02	$2,8 \times 10^{-10}$	1320	5260	$1,3 \times 10^{-6}$	10900	$4,8 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-5}$	0,91	$1,5 \times 10^7$	33%

Tableau A12.6 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE du magnésium pur 99,9%_{mas} en mortier MKP (surface $S = 1,26 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	C_m	R_e	R_{p1}	C_{p1}	R_{p2}	C_{p2}	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
Jours	V/NHE	F	Ω	Ω	F	Ω	F	$F, s^{\beta-1}$		Ω	%
7 heures	-0,97		15,9					$1,6 \times 10^{-5}$	0,85	$5,3 \times 10^3$	0,8%
1	-0,99	$1,3 \times 10^{-10}$	310	814	$3,3 \times 10^{-7}$	1220	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-5}$	0,85	$6,2 \times 10^4$	1,6%
2	-0,90	$1,3 \times 10^{-10}$	494	1020	$4,5 \times 10^{-7}$	1390	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-5}$	0,84	$1,2 \times 10^5$	4,2%
3	-0,88	$1,3 \times 10^{-10}$	596	1150	$4,3 \times 10^{-7}$	1510	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-5}$	0,83	$1,7 \times 10^5$	1,8%
6	-0,71	$1,2 \times 10^{-10}$	1070	1240	$9,4 \times 10^{-7}$	1230	$4,2 \times 10^{-8}$	$9,8 \times 10^{-6}$	0,84	$2,9 \times 10^5$	3,4%
7	-0,79	$1,3 \times 10^{-10}$	1110	1170	$1,1 \times 10^{-6}$	1110	$5,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-5}$	0,84	$2,5 \times 10^5$	4,0%
15	-0,78	$1,2 \times 10^{-10}$	1920	1830	$9,4 \times 10^{-7}$	1470	$5,0 \times 10^{-8}$	$9,7 \times 10^{-6}$	0,80	$1,1 \times 10^6$	4,5%

Tableau A12.7 : Paramètres électriques utilisés pour modéliser les données expérimentales SIE du magnésium pur 99,9%_{mas} en mortier MKP (surface $S = 4,47 \text{ cm}^2$).

Echéance	OCP	C_m	R_e	R_{p1}	C_{p1}	R_{p2}	C_{p2}	C_{dc}	β	R_f	ΔR_f
	V/NHE	F	Ω	Ω	F	Ω	F	$F, s^{\beta-1}$		Ω	%
3 min	-1,154		6,07					$1,1 \times 10^{-4}$	0,80	662	1,5%
6 min	-1,087		6,07					$1,0 \times 10^{-4}$	0,80	721	2,1%
40 min	-1,061		6,23					$9,1 \times 10^{-5}$	0,82	353	2,8%
1h11	-1,122		6,84					$1,3 \times 10^{-4}$	0,79	347	4,3%
2h13	-1,112		9,23					$1,3 \times 10^{-4}$	0,76	820	9,8%
2h44	-1,133		11,3					$1,1 \times 10^{-4}$	0,79	890	4,5%
3h15	-1,133		14,7	92,9	$1,1 \times 10^{-7}$			$9,0 \times 10^{-5}$	0,82	995	2,0%
3h37	-1,207		16,4	100	$1,1 \times 10^{-7}$			$8,8 \times 10^{-5}$	0,82	1004	3,0%
4h41	-1,207		18,4	149	$5,4 \times 10^{-8}$			$1,2 \times 10^{-4}$	0,77	584	12%
5h45	-1,207		21,5	184	$4,3 \times 10^{-8}$			$1,6 \times 10^{-4}$	0,73	370	2,7%
6h49	-1,217		27,6	204	$4,6 \times 10^{-8}$			$1,6 \times 10^{-4}$	0,71	605	5,0%
7h53	-1,217		37,2	213	$7,5 \times 10^{-8}$			$1,2 \times 10^{-4}$	0,74	986	4,1%
8h57	-1,217		47,9	250	$8,7 \times 10^{-8}$			$9,9 \times 10^{-5}$	0,76	1405	2,1%
10h01	-1,217		59,2	315	$8,0 \times 10^{-8}$			$8,8 \times 10^{-5}$	0,77	1863	2,1%
11h05	-1,217		71,8	377	$8,2 \times 10^{-8}$			$8,0 \times 10^{-5}$	0,77	2420	3,3%

Annexes

12h09	-1,217		83,9	437	$8,0 \times 10^{-8}$			$7,4 \times 10^{-5}$	0,78	3020	3,3%
13h13	-1,217		95,3	476	$8,5 \times 10^{-8}$			$6,9 \times 10^{-5}$	0,78	3560	2,8%
14h17	-1,217	$2,4 \times 10^{-10}$	106	506	$1,0 \times 10^{-7}$			$6,5 \times 10^{-5}$	0,79	4081	2,5%
15h21	-1,217	$2,4 \times 10^{-10}$	115	529	$1,1 \times 10^{-7}$			$6,2 \times 10^{-5}$	0,79	4530	2,2%
16h25	-1,217	$2,2 \times 10^{-10}$	134	641	$4,3 \times 10^{-7}$	940	$1,0 \times 10^{-8}$	$5,7 \times 10^{-5}$	0,81	4920	2,0%
17h29	-1,217	$2,1 \times 10^{-10}$	142	683	$4,3 \times 10^{-7}$	995	$1,1 \times 10^{-8}$	$5,6 \times 10^{-5}$	0,81	5310	1,9%
19h37	-1,217	$2,1 \times 10^{-10}$	158	725	$4,6 \times 10^{-7}$	1065	$1,1 \times 10^{-8}$	$5,4 \times 10^{-5}$	0,81	5980	1,7%
21h45	-1,217	$2,1 \times 10^{-10}$	172	751	$5,1 \times 10^{-7}$	1100	$1,3 \times 10^{-8}$	$5,2 \times 10^{-5}$	0,82	6650	3,0%
22h49	-1,217	$2,1 \times 10^{-10}$	176	770	$5,0 \times 10^{-7}$	1130	$1,2 \times 10^{-8}$	$5,2 \times 10^{-5}$	0,81	6920	2,9%
1j	-0,957	$2,0 \times 10^{-10}$	179	895	$3,3 \times 10^{-7}$	1296	$8,4 \times 10^{-9}$	$5,2 \times 10^{-5}$	0,79	18400	1,1%
1j 4h	-0,957	$2,0 \times 10^{-10}$	196	942	$3,7 \times 10^{-7}$	1353	$9,8 \times 10^{-9}$	$4,9 \times 10^{-5}$	0,80	21100	0,9%
1j 6h	-0,933	$2,0 \times 10^{-10}$	203	961	$3,6 \times 10^{-7}$	1400	$9,3 \times 10^{-9}$	$4,9 \times 10^{-5}$	0,80	23850	0,8%
1j 10h	-0,933	$2,0 \times 10^{-10}$	219	990	$4,0 \times 10^{-7}$	1440	$1,0 \times 10^{-8}$	$4,7 \times 10^{-5}$	0,81	26800	1,5%
1j 18h	-0,933	$1,9 \times 10^{-10}$	238	1050	$4,1 \times 10^{-7}$	1510	$1,1 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-5}$	0,81	30900	1,3%
2j 3h	-0,888	$1,8 \times 10^{-10}$	257	1090	$4,3 \times 10^{-7}$	1570	$1,2 \times 10^{-8}$	$4,3 \times 10^{-5}$	0,81	40200	1,2%
2j 15h	-0,888	$1,9 \times 10^{-10}$	278	1150	$4,5 \times 10^{-7}$	1600	$1,3 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-5}$	0,81	46000	4,3%
3j 3h	-0,893	$1,9 \times 10^{-10}$	295	1170	$4,6 \times 10^{-7}$	1650	$1,3 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-5}$	0,81	51100	3,9%
3j 21h	-0,893	$1,9 \times 10^{-10}$	320	1200	$5,1 \times 10^{-7}$	1660	$1,6 \times 10^{-8}$	$3,9 \times 10^{-5}$	0,81	57000	3,5%
4j	-0,822	$1,9 \times 10^{-10}$	328	1220	$5,1 \times 10^{-7}$	1670	$1,6 \times 10^{-8}$	$3,9 \times 10^{-5}$	0,81	72000	4,2%
5j	-0,822	$1,9 \times 10^{-10}$	354	1240	$5,3 \times 10^{-7}$	1700	$1,7 \times 10^{-8}$	$3,8 \times 10^{-5}$	0,81	79000	5,1%
6j	-0,822	$1,8 \times 10^{-10}$	378	1260	$5,8 \times 10^{-7}$	1700	$1,9 \times 10^{-8}$	$3,7 \times 10^{-5}$	0,81	82000	6,1%
7j	-0,838	$1,9 \times 10^{-10}$	397	1290	$5,9 \times 10^{-7}$	1710	$2,0 \times 10^{-8}$	$3,7 \times 10^{-5}$	0,81	88400	5,7%
8j	-0,767	$1,6 \times 10^{-10}$	411	1255	$5,2 \times 10^{-7}$	1770	$1,4 \times 10^{-8}$	$3,7 \times 10^{-5}$	0,81	121000	6,6%
9j	-0,760	$1,6 \times 10^{-10}$	428	1280	$5,5 \times 10^{-7}$	1780	$1,6 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-5}$	0,80	132000	6,1%
10j	-0,760	$1,6 \times 10^{-10}$	441	1280	$5,3 \times 10^{-7}$	1820	$1,5 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-5}$	0,80	147000	6,8%
11j	-0,760	$1,6 \times 10^{-10}$	461	1320	$5,5 \times 10^{-7}$	1820	$1,7 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-5}$	0,80	156000	6,4%
13j	-0,760	$1,6 \times 10^{-10}$	483	1330	$5,6 \times 10^{-7}$	1850	$1,7 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-5}$	0,79	175000	8,6%
15j	-0,760	$1,6 \times 10^{-10}$	506	1350	$5,4 \times 10^{-7}$	1890	$1,6 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-5}$	0,79	209000	9,6%
17j	-0,722	$1,7 \times 10^{-10}$	570	1210	$7,1 \times 10^{-7}$	1926	$1,7 \times 10^{-8}$	$3,4 \times 10^{-5}$	0,81	206000	2,9%

Références

- [1] Atkins, M., Glasser, F.P., 1992. Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization. *Waste Management* 12, 105–131.
- [2] ANDRA specification ACO.SP.ASRE.99.001, 1999.
- [3] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gaithier-Villars & Cie, Paris, 1963.
- [4] Cau Dit Coumes, C., Lambertin, D., Lahalle, H., Antonucci, P., Cannes, C., Delpech, S., 2014. Selection of a mineral binder with potentialities for the stabilization/solidification of aluminum metal. *Journal of Nuclear Materials* 453, 31–40.
- [5] Langton, C.A., Stefanko, D.B., Serrato, M.G., Blankenship, J.K., Griffin, W.B., Long, J.T., Waymer, J.T., Matheny, D., Singh, D., 2011. Use of Cementitious Materials for SRS Reactor Facility In-Situ Decommissioning – 11620, in: *Proceedings. Presented at the Waste Management (WM'11) 2011 Conference, Phoenix, USA.*
- [6] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gaithier-Villars & Cie, Paris, 1963.
- [7] Ministère de la Transition Energétique, 2022. Plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs 2022-2026.
- [8] LégiFrance, 2016. Article L542-1-1 - Code de l'environnement.
- [9] ANDRA, n.d. Inventaire national des matières et déchets radioactifs - Les Essentiels 2023.
- [10] Parisot, J.-F., France (Eds.), 2009. Nuclear waste conditioning, DEN monographs. Editions Le Moniteur, Paris.
- [11] ANDRA, 2018. Rapport de synthèse - Traitement et conditionnement des déchets radioactifs.
- [12] Bonin, B., Commissariat à l'Energie Atomique (Eds.), 2006. Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz, E-den, une monographie de la Direction de l'Energie Nucléaire. CEA [u.a.], Paris.
- [13] Voix du nucléaire, Réacteur au graphite refroidi au gaz, <https://www.voix-du-nucleaire.org/reacteur-au-graphite-refroidi-au-gaz/> (accès le 6 Avril 2023)
- [14] Vendé, L., n.d. Comportement des déchets graphite en situation de stockage : relâchement et répartition des espèces organiques et inorganiques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin.
- [15] Galy, N., n.d. Comportement du ^{14}C dans le graphite nucléaire : effets de l'irradiation et décontamination par vaporéformage.
- [16] Characterization, treatment and conditioning of radioactive graphite from decommissioning of nuclear reactors, 2006. . International Atomic Energy Agency, Vienna.
- [17] Guillou, M.L., n.d. Migration du deutérium dans le graphite nucléaire: conséquences sur le comportement du tritium en réacteur UNGG et sur la décontamination des graphites irradiés.
- [18] Lambertin, D., 2019. Déchets réactifs et gestion de l'hydrogène. CEA.
- [19] Rascalou, F., 2019. Point sur les besoins de R&D - déchets métalliques d'aluminium allié. CEA.

- [20] ANDRA, Inventaire national des matières et déchets radioactifs, <https://inventaire.andra.fr/site/marco-les-installations-en-demantellement-ou-rcd#2021> (accès le 11 Avril 2023)
- [21] Rascalou, F., 2019. Caractérisation des déchets d'aluminium des fosses du dégainage. CEA.
- [22] Vargel, C., 2004. Corrosion of aluminium, 1st ed. ed. Elsevier, Amsterdam ; Boston.
- [23] Désignation des alliages de corroyage, n.d. . Le Feuillard Technique.
- [24] Ottello, D., n.d. Technologie des métaux et alliages particulièrement en aéronautique 36.
- [25] Classification des alliages d'aluminium, 2003. Métallerie 49 Spécial soudage.
- [26] J.R. Davis, Aluminum and aluminum alloys, ASM Specialty Handbook, ASM International (1993) 3-18.
- [27] Sukiman, N.L., Zhou, X., Birbilis, N., Hughes, A.E., C. Mol, J.M., Garcia, S.J., Zhou, X., Thompson, G.E., 2012. Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments. InTech. <https://doi.org/10.5772/53752>
- [28] AFNOR, NF A02-004 - Produits métallurgiques. Désignation conventionnelle des métaux et alliages non ferreux, <https://m.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-a02004/produits-metallurgiques-designation-conventionnelle-des-metaux-et-alliages-/fa000006/59310> (accès le 11 Avril 2023)
- [29] The Aluminum Association, 2018. International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloy.
- [30] The Aluminum Association, 2017. American National Standard Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum - ANSI H35.1.
- [31] AFNOR, 2005. NF EN 573.
- [32] Ojovan, M.I., Lee, W.E., Kalmykov, 2019. An introduction to nuclear waste immobilisation, 3rd edition. ed, Elsevier insights. Elsevier, Amsterdam, 271-303.
- [33] AFNOR, NF EN-197-1 - Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-1971/ciment-partie-1-composition-specifications-et-criteres-de-conformite-des-ci/fa149898/1234> (accès le 12/06/2023)
- [34] Ionascu, L., Nicu, M., Turcanu, C., Dragolici, F., Rotarescu, G., Hulubei, H., 2014. Study of the conditioning matrices for aluminium radioactive wastes. Romanian Journal of Physics 59, 360–368.
- [35] Bouhier, P., 2022. Conditionnement des déchets nucléaires de béryllium : réactivité dans différentes matrices cimentaires et comparaison avec l'aluminium. Université Paris-Saclay.
- [36] Lothenbach, B., Wieland, E., 2006. A thermodynamic approach to the hydration of sulphate-resisting Portland cement. Waste Management 26, 706–719. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.023>
- [37] ANDRA, 2000. Caractérisation de la production de gaz par le déchet en milieu alcalin (E.T.063).
- [38] Angus, M.J., Glasser, F.P., 1985. The Chemical Environment in Cement Matrices. MRS Online Proceedings Library (OPL) 50, 547. <https://doi.org/10.1557/PROC-50-547>
- [39] Mendibide, C., Dusquesnes, V., Deydier, V., Bourbon, X., Crusset, D., 2021. Corrosion behavior of aluminum alloy 5754 in cement-based matrix-simulating nuclear waste disposal conditions. Materials and Corrosion 72, 383–395.

- [40] Darkrim-Lamari, F., Malbrunot, P., 2013. Combustible hydrogène - Utilisation. Techniques de l'Ingénieur.
- [41] Areva, 2017. Analyse de l'acceptabilité dans CIGEO, au regard des spécifications d'acceptation préliminaires Andra, des colis de déchets radioactifs HA et MAVL produits et à produire sur le site de La Hague (Orano).
- [42] CEA, Orano, EDF, 2018. Analyse de l'acceptabilité dans Cigéo au regard des spécifications d'acceptation préliminaires Andra (Art. 44 PNGMDR).
- [43] Zhou, Q., Milestone, N.B., Hayes, M., 2006. An alternative to Portland Cement for waste encapsulation—The calcium sulfoaluminate cement system. *Journal of Hazardous Materials* 136, 120–129.
- [44] Hayes, M., Godfrey, I.H., 2007. Development of the Use of Alternative Cements for the Treatment of Intermediate Level Waste, in: *Proceedings. Presented at the Waste Management (WM'07) 2007 Conference, Tucson, USA.*
- [45] Delpech, S., Cannes, C., Barré, N., Tran, Q.T., Sanchez, C., Lahalle, H., Lambertin, D., Gauffinet, S., Cau Dit Coumes, C., 2017. Kinetic Model of Aluminum Behavior in Cement-Based Matrices Analyzed by Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 164, C717–C727.
- [46] Lambertin, D., Frizon, F., Bart, F., 2012. Mg–Zr alloy behavior in basic solutions and immobilization in Portland cement and Na-geopolymer with sodium fluoride inhibitor. *Surface and Coatings Technology* 206, 4567–4573.
- [47] Chartier, D., Muzeau, B., Stefan, L., Sanchez-Canet, J., Monguillon, C., 2017. Magnesium alloys and graphite wastes encapsulated in cementitious materials: Reduction of galvanic corrosion using alkali hydroxide activated blast furnace slag. *Journal of Hazardous Materials* 326, 197–210.
- [48] Wang, D., Wang, Y., Wang, Jinxing, Ma, K., Dai, C., Wang, Jingfeng, Pan, F., 2022. Corrosion resistance of Mg-Al-Zn magnesium alloy concrete formwork in Portland cement paste. *Construction and Building Materials* 325, 126745.
- [49] Perrault, G.G., 1974. The potentiel-pH diagram of the magnesium-water system. *Electroanalytical Chemistry and Interracial Electrochemistry* 51, 107–119.
- [50] Boubon, R., 2020. Etude de l'évolution de l'interface entre un alliage de MgZr et un géopolymère (Thèse). Université de Montpellier.
- [51] Boubon, R., Deschanel, X., Cabié, M., Rébiscoul, D., 2020. Evolution of Corrosion Products Formed during the Corrosion of MgZr Alloy in Poral Solutions Extracted from Na-Geopolymers Used as Conditioning Matrix for Nuclear Waste. *Materials* 13, 4958.
- [52] Haque, M.A., Chen, B., 2019. Research progresses on magnesium phosphate cement: A review. *Construction and Building Materials* 211, 885–898.
- [53] Prosen, E.M., 1939. Dental investment or refractory material. US Patent Office, patent n°2,152,152.
- [54] Earnshaw, R., 1960. Investments for casting cobalt-chromium alloys, Part I. *British Dental Journal* 108, 389–396.
- [55] Tamimi, F., Nihouannen, D.L., Bassett, D.C., Ibasco, S., Gbureck, U., Knowles, J., Wright, A., Flynn, A., Komarova, S.V., Barralet, J.E., 2011. Biocompatibility of magnesium phosphate minerals and their stability under physiological conditions. *Acta Biomaterialia* 7, 2678–2685.

- [56] Rostami, N., 2014. Development of Novel Magnesium Phosphate Bone Cement. University of Toledo.
- [57] Yang, Q., Zhu, B., Wu, X., 2000. Characteristics and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete. *Mat. Struct.* 33, 229–234.
- [58] Qiao, F., Chau, C.K., Li, Z., 2010. Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material. *Construction and Building Materials* 24, 695–700.
- [59] Wagh, A.S., Jeong, S.Y., Singh, D., Strain, R., No, H., Wescott, J., 1997. Stabilization of contaminated soil and wastewater with chemically bonded phosphate ceramics. *Proceedings of Waste Management 1997*.
- [60] Singh, D., Wagh, A.S., Cunnane, J.C., Mayberry, J.L., 1997. Chemically bonded phosphate ceramics for low-level mixed-waste stabilization. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology* 32, 527–541. <https://doi.org/10.1080/10934529709376559>
- [61] Wescott, J., Nelson, R., Wagh, A., Singh, D., 1998. Low-Level and Mixed Radioactive Waste In-Drum Solidification. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.* 2, 4–7. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-025X\(1998\)2:1\(4\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(1998)2:1(4))
- [62] Wagh, A.S., Strain, R., Jeong, S.Y., Reed, D., Krause, T., Singh, D., 1999. Stabilization of Rocky Flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics. *Journal of Nuclear Materials* 265, 295–307. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00650-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00650-3)
- [63] Stefanko, D.B., Langton, C.A., Singh, D., 2010. Magnesium monopotassium phosphate grout for P-reactor vessel in-situ decommissioning (No. SRNL-STI-2010-00333 Revision 0). Savannah River National Laboratory.
- [64] Covill, A., Hyatt, N.C., Hill, J., Collier, N.C., 2011. Development of magnesium phosphate cements for encapsulation of radioactive waste. *Advances in Applied Ceramics* 110, 151–156. <https://doi.org/10.1179/1743676110Y.0000000008>
- [65] Lahalle, H., 2016. Conditionnement de l’aluminium métallique dans les ciments phospho-magnésiens (Thèse). Université de Bourgogne Franche-Comté.
- [66] Soudée, E., Péra, J., 2000. Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements. *Cement and Concrete Research* 30, 315–321.
- [67] Graeser, S., Postl, W., Bojar, H.-P.B., Armbruster, T., Raber, T., Ettinger, K., Walter, F., 2008. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite a new mineral. *European Journal of Mineralogy* 20, 629–633. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1810>
- [68] Mathew, M., Schroeder, L.W., 1979. Crystal structure of a struvite analogue, $\text{MgKPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica Section B* 35, 11–13. <https://doi.org/10.1107/S0567740879002429>
- [69] Chau, C.K., Qiao, F., Li, Z., 2011. Microstructure of magnesium potassium phosphate cement. *Construction and Building Materials* 25, 2911–2917. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.035>
- [70] Wagh, A.S., 2004. *Chemically Bonded Phosphate Ceramics*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044505-2.X5000-5>
- [71] Walling, S.A., Provis, J.L., 2016. Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? *Chem. Rev.* 116, 4170–4204. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00463>

- [72] Lahalle, H., Cau Dit Coumes, C., Mesbah, A., Lambertin, D., Cannes, C., Delpech, S., Gauffinet, S., 2016. Investigation of magnesium phosphate cement hydration in diluted suspension and its retardation by boric acid. *Cement and Concrete Research* 87, 77–86.
- [73] Lahalle, H., Cau Dit Coumes, C., Mercier, C., Lambertin, D., Cannes, C., Delpech, S., Gauffinet, S., 2018. Influence of the w/c ratio on the hydration process of a magnesium phosphate cement and on its retardation by boric acid. *Cement and Concrete Research* 109, 159–174.
- [74] Viani, A., Mácová, P., Ševčík, R., Zárbynická, L., 2023. Mechanism of magnesium phosphate cement retardation by citric acid. *Ceramics International* 49, 11112–11122.
- [75] Cau Dit Coumes, C., Rousselet, A., Xu, B., Mercier, C.A., Gauffinet, S., 2021. Investigation of aluminum nitrate as a set retarder of magnesium potassium phosphate cement: Mechanisms involved in diluted suspension. *Cement and Concrete Research* 150, 106608.
- [76] Stefan, L., Chaussadent, T., Bessaies-Bey, H., 2020. Thiosulphates for use as set retarders in phosphomagnesium cement pastes, Brevet WO2021123564A1.
- [77] Xu, B., Lothenbach, B., Ma, H., 2018. Properties of fly ash blended magnesium potassium phosphate mortars: Effect of the ratio between fly ash and magnesia. *Cement and Concrete Composites* 90, 169–177.
- [78] Xu, B., Lothenbach, B., Winnefeld, F., 2020. Influence of wollastonite on hydration and properties of magnesium potassium phosphate cements. *Cement and Concrete Research* 131, 106012.
- [79] Dieguez, M., Ruiz, A.I., Cuevas, J., Alonso, M.C., García-Lodeiro, I., Fernández, R., 2023. Evaluation of Fillers for Magnesium Potassium Phosphate Cement (MKPC) for the Encapsulation of Low and Intermediate Level Metallic Radioactive Wastes. *Materials* 16, 679.
- [80] Farcy, O., 2020. Formulation et caractérisation de mortiers fluides pour le conditionnement de déchets tritiés (Thèse). Université de Montpellier.
- [81] Torras, J., Buj, I., Rovira, M., de Pablo, J., 2011. Semi-dynamic leaching tests of nickel containing wastes stabilized/solidified with magnesium potassium phosphate cements. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1954–1960.
- [82] Buj, I., Torras, J., Casellas, D., Rovira, M., de Pablo, J., 2009. Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements. *Journal of Hazardous Materials* 170, 345–350.
- [83] Buj, I., Torras, J., Rovira, M., de Pablo, J., 2010. Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* 175, 789–794.
- [84] Shucong Zhen, Xiaohui Dong, Gloria Appiah-Sefah, Mei Pan, Dekun Zhou, 2014. Analysis of Changes in Hydration Products During Solidification/Stabilization Process of Heavy Metals in the Presence of Magnesium Potassium Phosphate Cement. *Journal of Applied Science and Engineering* 17. <https://doi.org/10.6180/jase.2014.17.4.08>
- [85] Wang, J., Ma, B., Li, X., Li, H., Tian, Z., State, A. for M.S. of L.K., Wuhan, T. of U., 2014. The solidification and hydration products of magnesium phosphate cement with Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} . *Journal of Functional Materials* 5060–5064.
- [86] Shucong, Z., Dong, X.H., Nkrumah, P.N., Su, Y., Zhou, D.K., 2014. Effects of fly ash on the solidification/stabilization of heavy metals with magnesium potassium phosphate cement. *International Journal of Earth Sciences and Engineering* 7, 1274–1279.

- [87] Wagh, A.S., Singh, D., Jeong, S.Y., Strain, R.V., 1997. Ceramicrete stabilization of low-level mixed wastes - a complete story. Proceedings of 18th U.S. DOE Low-Level Radioactive Waste Management Conference.
- [88] Wagh, A.S., Sayenko, S.Y., Shkuropatenko, V.A., Tarasov, R.V., Dykiy, M.P., Svitlychniy, Y.O., Virych, V.D., Ulybkina, E.A., 2016. Experimental study on cesium immobilization in struvite structures. *Journal of Hazardous Materials* 302, 241–249.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.049>
- [89] EU-project PREDIS, Work packages, <https://predis-h2020.eu/work-packages/> (accès le 21 Avril 2023)
- [90] Chartier, D., Sanchez-Canet, J., Antonucci, P., Esnouf, S., Renault, J.-P., Farcy, O., Lambertin, D., Parraud, S., Lamotte, H., Coumes, C.C.D., 2020. Behaviour of magnesium phosphate cement-based materials under gamma and alpha irradiation. *Journal of Nuclear Materials* 541, 152411.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152411>
- [91] Perona, R., Fernández-García, C., García-Lodeiro, I., Criado, M., Bastidas, J.M., Alonso, M.C., 2023. Corrosion behavior and immobilization of pure aluminum and Al–Mg alloy LLRW in magnesium potassium phosphate cements. *Journal of Nuclear Materials* 582, 154501.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154501>
- [92] Bouhier, P., Cannes, C., Lambertin, D., Grisolia, C., Rodrigues, D., Delpech, S., 2022. Evaluation of several conditioning matrices for the management of radioactive metal beryllium wastes. *Journal of Nuclear Materials* 559, 153464.
- [93] Acher, L., 2017. Etude du comportement sous irradiation γ et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs (Thèse). Université Paris-Saclay.
- [94] L'Haridon-Quaireau, S., 2020. Etude des mécanismes de corrosion et des effets d'irradiation sur la corrosion d'un alliage d'aluminium utilisé dans les réacteurs nucléaires expérimentaux (Thèse). Université Paris-Saclay.
- [95] Venkatesan, P., Palaniswamy, N., Rajagopal, K., 2006. Corrosion performance of coated reinforcing bars embedded in concrete and exposed to natural marine environment. *Progress in Organic Coatings* 56, 8–12.
- [96] Curioni, M., Scenini, F., Monetta, T., Bellucci, F., 2015. Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging. *Electrochimica Acta* 166, 372–384.
- [97] F. Frizon, C. Galle, Experimental investigations of diffusive and convective transport of inert gas through cement pastes, *J. Porous Media* 12 (2009) 221-234.
- [98] Sander, R., 2015. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>
- [99] Gabrielli, C., Takenouti, H., 2010. Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - Techniques stationnaires. *Techniques de l'Ingénieur*.
- [100] Gabrielli, C., Takenouti, H., 2010. Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - Techniques dynamiques. *Techniques de l'Ingénieur*.
- [101] Lasia, A., 2014. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer New York, New York.

- [102] Delpech, S., 2007. Introduction à la spectroscopie d'impédance. Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique, ENSCP.
- [103] da Silva, G.F., Martini, S., Moraes, J.C.B., Teles, L.K., 2021. AC impedance spectroscopy (AC-IS) analysis to characterize the effect of nanomaterials in cement-based mortars. *Construction and Building Materials* 269, 121260. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121260>
- [104] Hu, X., Shi, C., Liu, X., Zhang, J., de Schutter, G., 2019. A review on microstructural characterization of cement-based materials by AC impedance spectroscopy. *Cement and Concrete Composites* 100, 1–14.
- [105] Song, G., 2000. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. *Cement and Concrete Research* 30, 1723–1730.
- [106] Xu, B., Lothenbach, B., Leemann, A., Winnefeld, F., 2018. Reaction mechanism of magnesium potassium phosphate cement with high magnesium-to-phosphate ratio. *Cement and Concrete Research* 108, 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.013>
- [107] Chau, C.K., Qiao, F., Li, Z., 2012. Potentiometric Study of the Formation of Magnesium Potassium Phosphate Hexahydrate. *J. Mater. Civ. Eng.* 24, 586–591. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000410](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000410)
- [108] Xu, B., Winnefeld, F., Kaufmann, J., Lothenbach, B., 2019. Influence of magnesium-to-phosphate ratio and water-to-cement ratio on hydration and properties of magnesium potassium phosphate cements. *Cement and Concrete Research* 123, 105781. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105781>
- [109] Le Rouzic, M., Chaussadent, T., Stefan, L., Saillio, M., 2017. On the influence of Mg/P ratio on the properties and durability of magnesium potassium phosphate cement pastes. *Cement and Concrete Research* 96, 27–41. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.033>
- [110] Le Rouzic, M., Chaussadent, T., Platret, G., Stefan, L., 2017. Mechanisms of k-struvite formation in magnesium phosphate cements. *Cement and Concrete Research* 91, 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.11.008>
- [111] Viani, A., Pérez-Estébanez, M., Pollastri, S., Gualtieri, A.F., 2016. In situ synchrotron powder diffraction study of the setting reaction kinetics of magnesium-potassium phosphate cements. *Cement and Concrete Research* 79, 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.10.007>
- [112] Lothenbach, B., Xu, B., Winnefeld, F., 2019. Thermodynamic data for magnesium (potassium) phosphates. *Applied Geochemistry* 111, 104450. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104450>
- [113] Acher, L., 2017. Etude du comportement sous irradiation γ et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs (Thèse). Université Paris-Saclay.
- [114] Alonso, M.C., Garcia, J.L., Walker, C., Naito, M., Petterson, S., Puigdomenech, I., Cunado, M.A., Vuorio, M., Ueda, H., Fujisaki, K., 2012. Development of an accurate pH measurement methodology for the pore fluids of low pH cementitious materials (No. R-12-02). Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- [115] ANDRA, 2000. Acceptation des colis de déchets radioactifs au Centre de l'Aube ANDRA - Evaluation du caractère agressif du bloc de déchets homogènes vis-à-vis de l'enveloppe (E.T. 065).
- [116] Barneyback, R.S., Diamond, S., 1981. Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research* 11, 279–285. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90069-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90069-7)

- [117] Vollpracht, A., Lothenbach, B., Snellings, R., Haufe, J., 2016. The pore solution of blended cements: a review. *Mater Struct* 49, 3341–3367. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0724-1>
- [118] Lothenbach, B., 2010. Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems. *Mater Struct* 43, 1413–1433. <https://doi.org/10.1617/s11527-010-9592-x>
- [119] Cyr, M., Rivard, P., Labrecque, F., Daidié, A., 2008. High-Pressure Device for Fluid Extraction from Porous Materials: Application to Cement-Based Materials. *Journal of the American Ceramic Society* 91, 2653–2658. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02525.x>
- [120] Wyrzykowski, M., Lura, P., 2016. Effect of relative humidity decrease due to self-desiccation on the hydration kinetics of cement. *Cement and Concrete Research* 85, 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.003>
- [121] Flatt, R.J., Scherer, G.W., Bullard, J.W., 2011. Why alite stops hydrating below 80% relative humidity. *Cement and Concrete Research* 41, 987–992. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.001>
- [122] Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., Scrivener, K., 2008. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research* 38, 848–860. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002>
- [123] Wang, D., Yue, Y., Mi, T., Yang, S., McCague, C., Qian, J., Bai, Y., 2020. Effect of magnesia-to-phosphate ratio on the passivation of mild steel in magnesium potassium phosphate cement. *Corrosion Science* 174, 108848. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108848>
- [124] Wang, D., Yue, Y., Xie, Z., Mi, T., Yang, S., McCague, C., Qian, J., Bai, Y., 2022. Chloride-induced depassivation and corrosion of mild steel in magnesium potassium phosphate cement. *Corrosion Science* 206, 110482. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110482>
- [125] Lahalle, H., Patapy, C., Glid, M., Renaudin, G., Cyr, M., 2019. Microstructural evolution/durability of magnesium phosphate cement paste over time in neutral and basic environments. *Cement and Concrete Research* 122, 42–58. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.04.011>
- [126] Jianming, Y., Tao, L., Xuancheng, X., 2017. Effect of Fine Aggregates on Properties of Magnesium Potassium Phosphate Cement Mortar. *J. Mater. Civ. Eng.* 29, 06017012. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001991](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001991)
- [127] Xu, Y., Chung, D.D.L., 2000. Effect of sand addition on the specific heat and thermal conductivity of cement. *Cement and Concrete Research* 30, 59–61. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00206-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00206-9)
- [128] Xu, B., Ma, H., Shao, H., Li, Z., Lothenbach, B., 2017. Influence of fly ash on compressive strength and micro-characteristics of magnesium potassium phosphate cement mortars. *Cement and Concrete Research* 99, 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.008>
- [129] Fruchter, J.S., Rai, D., Zachara, J.M., 1990. Identification of solubility-controlling solid phases in a large fly ash field lysimeter. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1173–1179. <https://doi.org/10.1021/es00078a004>
- [130] Querol, X., UmanÄa, J.C., Alastuey, A., Ayora, C., Lopez-Soler, A., Plana, F., 2001. Extraction of soluble major and trace elements from γ ash in open and closed leaching systems.
- [131] Caselles, L.D., Coumes, C.C.D., Antonucci, P., Rousselet, A., Mesbah, A., 2022. Leaching behavior of magnesium phosphate cement pastes. Presented at the NUWCEM 2022, Avignon
- [132] Goos, P., Meintrup, D., 2015. *Statistics with JMP: Graphs, Descriptive Statistics and Probability*. John Wiley & Sons.

- [133] Addelman, S., 1962. Orthogonal Main-Effect Plans for Asymmetrical Factorial Experiments. *Technometrics* 4, 21–46. <https://doi.org/10.2307/1266170>
- [134] Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneh-Wold, N., Wikström, C., Wold, S., 2008. Design of experiments: principles and applications, 3. revised and enlarged ed. ed. Umetrics, Umeå.
- [135] Zhang, S., Shi, H.-S., Huang, S.-W., Zhang, P., 2013. Dehydration characteristics of struvite-K pertaining to magnesium potassium phosphate cement system in non-isothermal condition. *J Therm Anal Calorim* 111, 35–40. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2170-9>
- [136] De Campos, M., Davy, C.A., Djelal, N., Rivenet, M., Garcia, J., 2021. Development of a stoichiometric magnesium potassium phosphate cement (MKPC) for the immobilization of powdered minerals. *Cement and Concrete Research* 142, 106346. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106346>
- [137] Powers, T.C., 1948. A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete. *Highway Research Board Proceedings* 27.
- [138] Flatt, R.J., Scherer, G.W., Bullard, J.W., 2011. Why alite stops hydrating below 80% relative humidity. *Cement and Concrete Research* 41, 987–992. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.001>
- [139] Gardner, L.J., Bernal, S.A., Walling, S.A., Corkhill, C.L., Provis, J.L., Hyatt, N.C., 2015. Characterisation of magnesium potassium phosphate cements blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag. *Cement and Concrete Research* 74, 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.015>
- [140] Aramendía, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Romero, F.J., Ruiz, J.R., 1998. XRD and Solid-State NMR Study of Magnesium Oxide–Magnesium Orthophosphate Systems. *Journal of Solid State Chemistry* 135, 96–102. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7602>
- [141] MacKenzie, K.J.D., Smith, M.E., 2002. *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*, 1st Edition, Pergamon. ed. Amsterdam.
- [142] Xu, B., Lothenbach, B., Li, Z., 2022. Properties and hydrates of seawater-mixed magnesium potassium phosphate cements with high magnesium-to-phosphate ratio. *Cement and Concrete Composites* 134, 104807. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104807>
- [143] Kulik, D.A., Wagner, T., Dmytrieva, S.V., Kosakowski, G., Hingerl, F.F., Chudnenko, K.V., Berner, U.R., 2013. GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. *Comput Geosci* 17, 1–24. <https://doi.org/10.1007/s10596-012-9310-6>
- [144] Wagner, T., Kulik, D.A., Hingerl, F.F., Dmytrieva, S.V., 2012. GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models. *The Canadian Mineralogist* 50, 1173–1195. <https://doi.org/10.3749/canmin.50.5.1173>
- [145] Ingri, N., Ervasti, A., Krohn, C., Motzfeldt, K., Theander, O., Flood, H., 1962. Equilibrium Studies of Polyanions. 8. On the First Equilibrium Steps in the Hydrolysis of Boric Acid, a Comparison between Equilibria in 0.1 M and 3.0 M NaClO₄. *Acta Chem. Scand.* 16, 439–448. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.16-0439>
- [146] Salentine, C.G., 1983. High-field boron-11 NMR of alkali borates. Aqueous polyborate equilibria. *Inorg. Chem.* 22, 3920–3924. <https://doi.org/10.1021/ic00168a019>

- [147] Momii, R.K., Nachtrieb, N.H., 1967. Nuclear magnetic resonance study of borate- polyborate equilibria in aqueous solution. *Inorg. Chem.* 6, 1189–1192. <https://doi.org/10.1021/ic50052a026>
- [148] Lothenbach, B., Winnefeld, F., 2006. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 36, 209–226. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.001>
- [149] van der Lee, J., 1998. Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS (Technical Report No. LHM/RD/98/39).
- [150] Champenois, J.-B., Dhoury, M., Cau Dit Coumes, C., Mercier, C., Revel, B., Le Bescop, P., Damidot, D., 2015. Influence of sodium borate on the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research* 70, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.12.010>
- [151] Helgeson, H.C., 1967. Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures. *J. Phys. Chem.* 71, 3121–3136. <https://doi.org/10.1021/j100869a002>
- [152] Baroux, B., 2014. La corrosion des métaux - Passivité et corrosion localisée, Technique et ingénierie. Dunod.
- [153] Wintergest, M., 2009. Etude des mécanismes et des cinétiques de corrosion aqueuse de l'alliage d'aluminium AlFeNi utilisé comme gainage du combustible nucléaire de réacteurs expérimentaux (Thèse). Université Paris XI.
- [154] Chiter, F., 2015. Etude théorique d'inhibiteurs verts de corrosion : Adsorption de la 8-Hydroxyquinoléine sur surfaces d'aluminium (Thèse). Université de Toulouse.
- [155] Wefers, K., Misra, C., 1987. Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Laboratories.
- [156] J.O. Park, C.H. Paik, Y.H. Huang, R.C. Alkire, Influence of Fe-rich intermetallic inclusions on pit initiation on aluminum alloys in aerated NaCl, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 517-523. <https://doi.org/10.1149/1.1391637>
- [157] P. Aziz, H. Godard, Pitting corrosion characteristics of aluminium, *Corrosion* 10 (1954) 269-272. <https://doi.org/10.1021/ie50512a028>
- [158] Serdechnova, M., Volovitch, P., Brisset, Fr., Ogle, K., 2014. On the cathodic dissolution of Al and Al alloys. *Electrochimica Acta* 124, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.145>
- [159] Nisancioglu, K., 1990. Electrochemical behavior of Aluminum-base intermetallics containing Iron. *Journal of The Electrochemical Society* 137, 69–77.
- [160] Konno, H., Kobayashi, S., Takahashi, H., Nagayama, M., 1982. The hydration of barrier oxide films on aluminium and its inhibition by chromate and phosphate ions. *Corrosion Science* 22, 913–923. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(82\)90061-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(82)90061-0)
- [161] Juers, C., 2018. Corrosion et traitement de surface d'alliages de magnésium utilisés pour des applications aéronautiques (Thèse). Université Henri Poincaré, Nancy.
- [162] Chong, K.Z., Shih, T.S., 2003. Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate–phosphate solution. *Materials Chemistry and Physics* 80, 191–200. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00481-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00481-9)
- [163] Zhang, J., Klasky, M., Letellier, B.C., 2009. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *Journal of Nuclear Materials* 384, 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.009>

- [164] Simon, S., Van Der Pol, A., Reijerse, E.J., Kentgens, A.P.M., Van Moorsel, G.J., De Boer, E., 1994. EPR and NMR studies of amorphous aluminium borates. *Faraday Trans.* 90, 2663. <https://doi.org/10.1039/ft9949002663>
- [165] Su, Cunming., Suarez, D.L., 1995. Coordination of Adsorbed Boron: A FTIR Spectroscopic Study. *Environ. Sci. Technol.* 29, 302–311. <https://doi.org/10.1021/es00002a005>
- [166] AFNOR, 2005. NF EN 573.
- [167] Manes, A., Pagani, M., Saponara, M., Mombelli, D., Mapelli, C., Giglio, M., 2014. Metallographic characterisation of Al6061-T6 aluminium plates subjected to ballistic impact. *Materials Science and Engineering: A* 608, 207–220. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.04.064>
- [168] Kraner, J., Kevorkijan, V., Godec, M., Paulin, I., 2021. Metallographic methods for determining the quality of aluminium alloys. *Materiali in tehnologije* 55. <https://doi.org/10.17222/mit.2021.143>
- [169] Wei, W., 2017. Study of Sensitization in AA5083 Aluminium Alloy (Thèse). University of Manchester.
- [170] Oguocha, I.N.A., Adigun, O.J., Yannacopoulos, S., 2008. Effect of sensitization heat treatment on properties of Al–Mg alloy AA5083-H116. *J Mater Sci* 43, 4208–4214. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2606-1>
- [171] Rodrigues, R., Gaboreau, S., Gance, J., Ignatiadis, I., Betelu, S., 2020. Reinforced concrete structures: A review of corrosion mechanisms and advances in electrical methods for corrosion monitoring. *Construction and Building Materials* 269, 121240. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121240>
- [172] Diard, J.-P., Le Gorrec, B., Montella, C., Montero-Ocampo, C., 1993. Calculation, simulation and interpretation of electrochemical impedance diagrams: Part IV. Second-order electrochemical impedances. *Journal of Electroanalytical Chemistry, An International Journal Devoted to all Aspects of Electrode Kinetics, Interfacial Structure, Properties of Electrolytes, Colloid and Biological Electrochemistry* 352, 1–15. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80250-L](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80250-L)
- [173] Rouquette, S., Ferry, D., Picard, G., 1989. Investigation of the Corrosion and Passivation Processes of Magnesium in the Molten 2 HF - KF Mixture by AC Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 136, 3299. <https://doi.org/10.1149/1.2096442>
- [174] Keddam, M., Mottos, O.R., Takenouti, H., 1981. Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance: I. Experimental Results and Reaction Model. *J. Electrochem. Soc.* 128, 257. <https://doi.org/10.1149/1.2127401>
- [175] Wagner, C.D., Naumkin, A.V., Kraut-Vass, A., Allison, J.W., Powell, C.J., Rumble, J.R.Jr., NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version) (<http://srdata.nist.gov/xps/>) 2003. <http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>
- [176] Dick, S., Goßner, U., Weiss, A., Robl, C., Grossmann, G., Ohms, G., Müller, M., 1997. The Potassium Aluminum Phosphate $KAl(HPO_4)_2 \cdot H_2O$: X-Ray Diffraction, Neutron-Scattering, and Solid-State NMR Characterization. *Journal of Solid State Chemistry* 132, 47–55. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7406>
- [177] Haseman, J.F., Lehr, J.R., Smith, J.P., 1951. Mineralogical Character of Some Iron and Aluminum Phosphates Containing Potassium and Ammonium. *Soil Science Society of America Journal* 15, 76–84. <https://doi.org/10.2136/sssaj1951.036159950015000C0015x>
- [178] McCarter, W.J., 1994. A parametric study of the impedance characteristics of cement-aggregate systems during early hydration. *Cement and Concrete Research* 24, 1097–1110. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90034-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90034-5)

- [179] Andrade, C., Blanco, V.M., Collazo, A., Keddam, M., Nóvoa, X.R., Takenouti, H., 1999. Cement paste hardening process studied by impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 44, 4313–4318. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00147-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00147-4)
- [180] Cruz, J.M., Fita, I.C., Soriano, L., Payá, J., Borrachero, M.V., 2013. The use of electrical impedance spectroscopy for monitoring the hydration products of Portland cement mortars with high percentage of pozzolans. *Cement and Concrete Research* 50, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.019>
- [181] Cabeza, M., Merino, P., Miranda, A., Nóvoa, X.R., Sanchez, I., 2002. Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste. *Cement and Concrete Research* 32, 881–891. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00720-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00720-2)
- [182] Keddam, M., Takenouti, H., Andrade, C., Alonso, C., 1997. Impedance measurements on cement paste. *Cement and Concrete Research* 27, 1191–1201.
- [183] Wang, B., Lu, K., Han, C., Wu, Q., 2022. Study on anti-corrosion performance of silica fume modified magnesium potassium phosphate cement-based coating on steel. *Case Studies in Construction Materials* 17, e01467. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01467>
- [184] Tang, H., Qian, J., Ji, Z., Dai, X., Li, Z., 2020. The protective effect of magnesium phosphate cement on steel corrosion. *Construction and Building Materials* 255, 119422. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119422>
- [185] Liu, Y., Chen, B., Hong, S., Dong, B., Wang, Y., Xing, F., 2022. Hydration evolution mechanisms of magnesium ammonium phosphate cement within three days of curing. *Powder Technology* 399, 117208. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117208>
- [186] Ma, C., Liu, Y., Shi, J., Zhang, A., Song, D., Zhou, H., Du, Y., 2022. Influencing mechanism of silica fume on early-age properties of magnesium phosphate cement-based coating for hydraulic structure. *Journal of Building Engineering* 54, 104623. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104623>
- [187] Ma, C., Liu, Y., Song, D., Cao, L., He, F., Liu, X., Zhou, H., 2022. Characterizing the influencing factors in a novel repairing material for concrete structures by AC impedance spectroscopy. *Journal of Building Engineering* 47, 103858. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103858>
- [188] Williams, A.B., Taylor, F.J., 2006. *Electronic filter design handbook*, 4th ed. ed. McGraw-Hill, New York.
- [189] Chauhan, C.K., Joseph, K.C., Parekh, B.B., Joshi, M.J., 2008. Growth and characterization of struvite crystals. *Indian Journal of Pure & Applied Physics* 46.
- [190] Saeed, A., Adewuyi, S.O., Ahmed, H.A.M., Alharbi, S.R., Al Garni, S.E., Abolaban, F., 2022. Electrical and Dielectric Properties of the Natural Calcite and Quartz. *Silicon* 14, 5265–5276. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01318-7>
- [191] Cantarel, V., 2016. *Etude de la synthèse de composites liquides organiques/géopolymère en vue du conditionnement de déchets nucléaires (Thèse)*. Université Blaise Pascal.
- [192] Nisancioglu, K., Lunder, O., 1986. Significance of the electrochemistry of Al-Base intermetallics in determining the corrosion behavior of aluminum alloys. In *Aluminum Alloys: Their Physical and Mechanical Properties*; Proc. ICAA1: Charlottesville, VA, USA; Volume 2, pp. 1125–1140.
- [193] Qin, J., Qian, J., You, C., Fan, Y., Li, Z., Wang, H., 2018. Bond behavior and interfacial micro-characteristics of magnesium phosphate cement onto old concrete substrate. *Construction and Building Materials* 167, 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.018>

- [194] Wang, H.T., Xue, M., Cao, J.H., 2010. Research on the Durability of Magnesium Phosphate Cement. *AMR* 168–170, 1864–1868. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.168-170.1864>
- [195] Adenot, F., 1992. Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment (Thèse). Université d'Orléans.
- [196] Bénard, P., Garrault, S., Nonat, A., Cau-Dit-Coumes, C., 2005. Hydration process and rheological properties of cement pastes modified by orthophosphate addition. *Journal of the European Ceramic Society* 25, 1877–1883. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.017>
- [197] Bénard, P., Cau Dit Coumes, C., Garrault, S., Nonat, A., Courtois, S., 2008. Dimensional stability under wet curing of mortars containing high amounts of nitrates and phosphates. *Cement and Concrete Research* 38, 1181–1189. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.04.001>
- [198] Dauzères, A., 2010. Etude expérimentale et modélisation des mécanismes physico-chimiques des interactions béton-argile dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs (Thèse). Université de Poitiers.
- [199] Muralidharan, V.S., 1997. Warburg impedance - basics revisited. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 44, 26–29. <https://doi.org/10.1108/00035599710157387>
- [200] Devanathan, M.A.V., 1972. Kinetics of multiple-electron-transfer reactions—I. The transfer coefficient. *Electrochimica Acta* 17, 1683–1697. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(72\)85057-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(72)85057-6)
- [201] Guidelli, R., Compton, R.G., Feliu, J.M., Gileadi, E., Lipkowski, J., Schmickler, W., Trasatti, S., 2014. Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 86, 245–258. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-5026>
- [202] Parsons, R., 1974. Electrochemical nomenclature. *Pure and Applied Chemistry* 37, 499–516. <https://doi.org/10.1351/pac197437040499>