

UNIVERSITE DE BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT

En Chimie industrielle

CORROSION DE MATERIAUX METALLIQUES DANS UN ENVIRONNEMENT ARGILEUX : APPLICATION AU STOCKAGE DE DECHETS RADIOACTIFS

Par

Fahd ARBAOUI

Soutenue publiquement, le 25/06/2015 devant le Jury composé de:

M. Hussein Khalaf	Professeur, Université de Blida1	Président
M. Abdellah Khelifa	Professeur, Université de Blida1	Examineur
M. Abdelhamid Mellah	Directeur de Recherche, CRN Alger	Examineur
M. Nadji Moulai Moustefa	Professeur, Université de Médéa	Examineur
M. Omar Bouras	Professeur, Université de Blida1	Examineur
M. Mohamed Nadir Boucherit	Directeur de Recherche, URDIN, Alger	Directeur de thèse

ملخص

ان استغلال مفاعلات الطاقة النووية يولد نفايات مشعة. ومن بين هذه النفايات فئة تسمى HAVL ميزتها النشاط الاشعاعي العالي لمدى طويل, وتخزن هذه الاخيرة في عمق الارض في حاويات معدنية يتم تغليفها بطبقة من الطين من أجل الحد من وصول المياه الجوفية الي الحاويات وكذا امتزاز العناصر المشعة في حال تآكل الحاويات. في بحثنا هذا قمنا بدراسة السلوك الكهروكيميائي لفولاذ يحتوي على الكربون و تلامسه مع نوعين من البنتونيت من الغرب الجزائري.

تنقسم النتائج التجريبية في هذا العمل إلى أربعة أجزاء:

في الجزء الأول قمنا بدراسة خصائص البنتونيت على أساس العلاجات المتمثلة في تعويض كاتيونات: Ca^{2+} , K^{+} و Na^{+} . وأظهرت النتائج أن بنتونيت الصوديوم يتميز بخصائص مهمة.

في الجزء الثاني، قمنا بدراسة الظواهر الكهروكيميائية لفولاذ يحتوي على الكربون في درجات حرارة و ملوحة مختلفة. كما قمنا بدراسة فعالية مثبتات التآكل: WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , HCO_3^{-} و CO_3^{2-} . سمحت لنا هذه الدراسة بترتيب فعالية مثبتات على النحو التالي: $WO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > CO_3^{2-} > HCO_3^{-}$.

بعد ذلك قمنا بدراسة تغيرات درجة الحرارة والملوحة وتأثيرها على البيانات الكهروكيميائية التي تم الحصول عليها في النظام: فولاذ/طين/محلول. و أظهرت النتائج أن البنتونيت تساهم في تآكل الفولاذ، و يرجع الى قوة البنتونيت لامتزاز الايونات المشحونة ايجابيا.

في الجزء الأخير، نقترح علاج البنتونيت بمثبتات التآكل للحد من تآكل الفولاذ. أظهرت النتائج الكهروكيميائية أن هذه المثبتات تقلل من خصائص البنتونيت وتقلل من مساهمتها في التآكل. كما أمكن تحديد ترتيب أداء البنتونيت المعالجة على النحو التالي: $WO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > HCO_3^{-} > CO_3^{2-}$.

كلمات دلالية: النفايات المشعة، البنتونيت الجزائري، الفولاذ الكربوني، التآكل، مثبتات التآكل

RESUME

Lors du présent travail nous avons étudié le comportement électrochimique d'un acier au carbone en contact avec deux bentonites de l'ouest algérien. Les résultats expérimentaux se répartissent en trois parties :

La première partie du travail a été consacrée à la caractérisation et à la détermination des propriétés des deux bentonites en fonction des traitements des cations compensateurs : Na^+ , Ca^{2+} et K^+ . Les résultats ont montré que les bentonites sodiques présentent des propriétés intéressantes.

Dans la seconde partie, nous avons étudié les phénomènes électrochimiques qui ont lieu près de la surface d'un acier au carbone plongé dans une solution corrosive, comparé à celle de l'acier au carbone entouré par les deux bentonites. Ainsi que nous nous avons examiné l'effet des inhibiteurs de corrosion localisée : WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , HCO_3^- et CO_3^{2-} sur les deux systèmes acier/solution et sur le système acier/bentonite/solution. Les résultats montrent que l'ordre de performance de ces inhibiteurs change d'un système à l'autre.

Dans la troisième partie, nous nous sommes intéressés à l'effet des ions de fer issus de la dégradation de l'acier affectent le pouvoir de gonflement ainsi que la capacité d'échange cationique des bentonites.

Mots clés: Déchets radioactifs, Bentonites Algériennes, Acier au carbone, corrosion, inhibiteurs de corrosion.

ABSTRACT

In the present work we studied the electrochemical behaviour of carbon steel in contact with two bentonites from the western part of Algeria. The experimental results are divided into three parts:

The first part has been devoted to the characterization and the determination of the properties of the bentonites, based on treatments compensating cations: Na^+ , Ca^{2+} and K^+ . The results showed that the sodium bentonites exhibit more interesting properties.

In the second part, we studied the electrochemical phenomena of carbon steel in aqueous solution compared with carbon steel electrode covered by the two bentonites. The study of the effectiveness of localised corrosion inhibitors: WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , HCO_3^- and CO_3^{2-} in the both system.

In the last part, we propose to study the effect iron on the retention and swelling properties of bentonite.

Keywords: radioactive waste, Algerian bentonites, carbon steel, corrosion, corrosion inhibitors.

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein du Département Chimie des Réacteurs au Centre de Recherche Nucléaire de Birine, en collaboration avec l'Université de Blida1, sous la direction de Monsieur **Mohamed Nadir Boucherit**, Directeur de Recherche, Unité de Recherche et Développement de l'Ingénierie Nucléaire, Alger. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour son aide et ses qualités scientifiques et humaines. Son soutien et son suivi durant les cinq années de préparation de cette thèse.

Je suis sensible à l'honneur de Monsieur **Hussein Khalaf** Professeur à l'Université de Blida pour avoir bien voulu présider le jury et de juger mon travail.

Je remercie Monsieur **Abdellah Khelifa**, Professeur à l'université de Blida, Monsieur **Abedelhamid Mellah**, Directeur de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, Monsieur **Nadji Moulai Mostefa**, Professeur à l'université de Médéa, et Monsieur **Omar Bouras**, Professeur à l'université de Blida, pour avoir bien voulu examiner et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mes collègues du Département chimie des réacteurs, en particulier **S.A. AMZERT** et **M. BELLABES** pour leur aide tout au long de ma formation.

Mes remerciements vont également à Mr. **A. KERRIS** et Mr. **A. BENAAZA**, respectivement Directeur Général et Secrétaire Général du Centre de Recherche Nucléaire de Birine.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à finaliser ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
INTRODUCTION GENERALE	14
CHAPITRE 1 RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	18
1.1. Origine et gestion des dechets radioactifs.....	18
1.2. Modes de stockage des dechets radioactifs.....	21
1.3. Conception d'un site stockage geologique profond.....	23
1.4. Evolution du stockage en profondeur à long terme	25
1.5. Matériaux métalliques des conteneurs	26
1.6. Bentonite de confinement.....	26
1.7. Mécanismes de corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux	33
1.8. Corrosion de l'acier au carbone dans un milieu argileux.....	41
1.9. Inhibiteurs de corrosion	49
CHAPITRE 2 MATERIELS ET METHODES	55
2.1. Caractérisation et traitement des bentonites	55
2.2. Etudes électrochimiques	64
CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSION	73
3.1. Propriétés des argiles	73
3.2. Etude électrochimique.....	90
3.3. Effet des ions ferreux sur la bentonite.....	118
3.4. Inhibition de la corrosion acier/argile /solution aqueuse.....	127
3.5. Impédances électrochimiques acier/argile/solution	149
CONCLUSION GENERALE.....	157
RÉFÉRENCES.....	161

Liste des illustrations graphiques

Figure 1. 1 : Bâtiment de stockage en surface	21
Figure 1. 2 : stockage des déchets radioactifs près de la surface.....	22
Figure 1. 3 : Schéma de principe du stockage géologique profond.....	23
Figure 1. 4 : Principe du dispositif multi-barrière	24
Figure 1. 5 : Structure des feuillets des smectites.....	30
Figure 1. 6: Structure des feuillets d'argile	31
Figure 1. 7 : Aspects de la corrosion métallique.....	34
Figure 1. 8 : Diagramme de Pourbaix du fer	37
Figure 1. 9: Schéma des réactions chimiques à la formation du film passif.	39
Figure 1. 10 : Evolution de la température et de l'humidité relative dans le temps lors du stockage géologique profond	41
Figure 1. 11 : schéma des produits de corrosion de l'acier au carbone	43
Figure 1. 12 : Diagramme de Pourbaix du molybdène et de tungstène	51
Figure 1. 13 : Les proportions des espèces carboniques en fonction du pH.....	53
Figure 1. 14.: Structure du carbonate de sodium.	53
Figure 1. 15 : Structure du bicarbonate de sodium.	53
Figure 2. 1 : Calcimètre de Bernard.	60
Figure 2. 2 : structure chimique de méthylène bleu.....	61
Figure 2. 3: Les modules de compactage unidimensionnel de la bentonite.	63
Figure 2. 4 : Enceintes des échantillons.....	64
Figure 2. 5 : Les étapes d'élaboration de l'électrode de travail.	65
Figure 2. 6 : Electrode de travail dans le système acier/bentonite/solution.	66
Figure 2. 7 : Potentiostat de marque EG&G modèle PARSTAT 2273.....	66
Figure 2. 8 : Différents processus électrochimiques métal/électrolyte.....	68
Figure 2. 9 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire	69
Figure 2. 10 : Diagramme de Nyquist représentant un processus de transfert de charge et son circuit équivalent d'après Muller	70
Figure 2. 11 : Diagramme de Nyquist représentant une cinétique mixte, activation- diffusion et son circuit équivalent.	72

Figure 3. 1: Analyse DRX des deux Bentonites Mag et Mos Mt: montmorillonite, Q: Quartz, I: illite, C: calcite, F: K-feldspar, K: kaolinite.....	74
Figure 3. 2: Analyse par WDXRF des oxydes des cations Na, Ca, et K dans les bentonites brutes et traitées: (a) Mos, (b) Mag.....	77
Figure 3. 3: Analyse des éléments chimiques en traces par activation neutronique dans les deux bentonites brutes et traitées par Na, Ca : (a) Mag, (b) Mos.	80
Figure 3. 4: Variation de l'indice de gonflement : (a) Mag-Na, (b) Mos-Na.....	82
Figure 3. 5: Variation de l'indice de gonflement : (a) Mag-Ca, (b) Mos-Ca.....	83
Figure 3. 6: Variation de l'indice de gonflement : (a) Mag-K, (b) Mos-K.....	83
Figure 3. 7: Diagramme DSC des bentonites brutes et traitées:(a) Mos, (b) Mag...	85
Figure 3. 8: Cinétique d'hydratation de Mag traitées et brut : (a) Mag-brute, (b) Mag-Na, (c) Mag-Ca, (d) Mag-K.....	88
Figure 3. 9: Cinétique d'hydratation de Mos traitée et brut : (a) Mos-brute, (b) Mos-Na, (c) Mos-Ca, (d) Mos-K.	89
Figure 3. 10 : Quantité d'eau absorbée par les bentonites sodique après 28 jours à différentes pression de compactage.	90
Figure 3. 11: Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier au carbone pour différentes concentrations des ions chlorures.	91
Figure 3. 12: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans différentes concentrations de NaCl: (a) semi-logarithmique (b) linéaire.	92
Figure 3. 13: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 0,01M pour différentes températures.	94
Figure 3. 14: Evolution de la conductivité ionique (a) et du pH (b) en fonction de la concentration des tungstates et des molybdates.	95
Figure 3. 15: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps pour différentes concentrations des : (a) molybdates; (b) tungstates.....	96
Figure 3. 16 : Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant des chlorures et des : (a) tungstates ; (b) molybdates pour différentes concentrations.....	98
Figure 3. 17: Evolution de la conductivité ionique (a) et du pH (b) en fonction de la concentration des HCO_3^- et des CO_3^{2-}	99
Figure 3. 18: Evolution du potentiel en circuit ouvert fonction du temps pour différentes concentrations de : (a) bicarbonates, (b) carbonates	100

Figure 3. 19 : Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant des chlorures et des : (a) HCO_3^- ; (b) CO_3^{2-}	102
Figure 3. 20 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert d'une couche d'argile Mag-Na de différentes épaisseurs dans une solution de NaCl 0,01M.	104
Figure 3. 21: Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par Mag-Na dans une solution NaCl 0,01M avec différents de types de mouillage : (a) eau d'ionisée, (b) NaCl 0,01M, (c) 48heurs de mouillage eau d'ionisée, (d) 48heurs de mouillage NaCl 0,01M.	105
Figure 3. 22 : Voltamogrammes de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 0,01M : (a) sans bentonite, (b) solution désaérée avec N_2 , (c) Mag-Na.....	106
Figure 3. 23: Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier au carbone recouvert de Mag-Na et Mos-Na dans une solution de NaCl 0,01M.	107
Figure 3. 24: Voltamogramme $i=f(E)$ de l'acier au carbone dans une solution tampon de borate : (a) sans bentonites, (b) Mag-Na.....	108
Figure 3. 25 : Voltamogrammes $i=f(E)$ de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 0,01M : (a) sans bentonite, (b) Mos-Na; (c) Mag-Na.....	109
Figure 3. 26 : Voltamogramme $i=f(E)$ de l'acier au carbone recouvert avec des bentonites Mag dans une solution de NaCl 0,01M : (a) Mag-Na, (b) Mag-Ca, (c) Mag-K.	110
Figure 3. 27 : Voltamogramme $i=f(E)$ de l'acier au carbone avec différents traitement de la bentonite Mos dans une solution de NaCl 0,01M : (a) Mos-Na, (b) Mos-Ca, (c) Mos-K.....	111
Figure 3. 28 : Voltamogrammes de l'acier au carbone entouré par : (a) Mag-Na, (b) Mos-Na dans différentes concentration de solution NaCl.	113
Figure 3. 29: Histogramme de la relation entre la densité de courant à 0mV/ECS et la concentration de NaCl.	114
Figure 3. 30 : Voltamogrammes de l'acier au carbone entouré par: (a) Mag-Na, (b) Mos-Na dans différentes concentration de solution CaCl_2	115
Figure 3. 31 : Histogramme de la relation entre la densité de courant à 0mV/ECS et la concentration de CaCl_2	116
Figure 3. 32: Voltamogrammes de l'acier au carbone entouré de bentonites sodique dans une solution de NaCl 0,01M pour différentes température : (a) Mag-Na, (b) Mos-Na.....	117

Figure 3. 33: Diffractogrammes des bentonites traitées par différentes concentration de FeCl_3 : (a) Mag, (b) Mos.	119
Figure 3. 34 : Diagramme DSC des bentonites sodiques et des bentonites traitées par le Fer (III) : (a) Mos, (b) Mag.	122
Figure 3. 35 : Variation de l'indice de gonflements des bentonites-Na et bentonites-Fe(III): (a) Mag (b) Mos.	124
Figure 3. 36 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par les bentonites-Fe(III) et les bentonites-Na: (a) Mag, (b) Mos.	126
Figure 3. 37: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 0,01M recouvert par : (a) Mag-Na, (b) Mag-Na et Na_2WO_4 0,01M en solution, (c) Mag-Na traitée par Na_2WO_4	127
Figure 3. 38 : Observation de surface de l'électrode de travail après chaque balayage potentiodynamique décrit sur la figure 3. 37.	128
Figure 3. 39 : Proportion des inhibiteurs dans chaque bentonite préparée : (a) Mag, (b) Mos.	130
Figure 3. 40 : Variation de l'indice de gonflement des bentonites sodique et des bentonites traitées par les inhibiteurs dans une solution de NaCl 0,01M.	131
Figure 3. 41 : Variation de la capacité d'échange cationique des bentonites sodique et des bentonites traitées par les inhibiteurs.	132
Figure 3. 42 : Potentiel en circuit ouvert de l'acier recouvert par Mag-Na et Mag traitées par les inhibiteurs dans une solution de 0,5M de NaCl.	133
Figure 3. 43 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert de Mag (a) : traitée par les tungstates ; (b) sodique dans une solution de NaCl 0,1 M.	135
Figure 3. 44 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert de Mos (a) : traitée par les tungstates ; (b) sodique dans une solution de NaCl 0,1 M.	136
Figure 3. 45 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par des bentonites traitées par les tungstates dans différentes concentrations de NaCl: (a)Mag- WO_4 , (b) Mos- WO_4	138
Figure 3. 46 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par des bentonites traitées par les molybdates dans différentes concentrations de NaCl: (a) Mag- MoO_4 , (b) Mos- MoO_4	139
Figure 3. 47 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par des bentonites traitées par les bicarbonates et des bentonites sodique dans une solution de NaCl 0,1 M: (a)Mag, (b) Mos.	141

Figure 3. 48 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par des bentonites traitées aux carbonates et des bentonites-Na dans une solution de NaCl 0,1 M: (a)Mag, (b) Mos.....	142
Figure 3. 49 : Voltamogrammes de l'acier au carbone entouré par des bentonites traitées par les bicarbonates pour différentes concentrations de NaCl: (a)Mag-HCO ₃ , (b) Mos-HCO ₃	143
Figure 3. 50 : Voltamogrammes de l'acier au carbone entouré par des bentonites traitées par les carbonates pour différentes concentrations de NaCl: (a)Mag-CO ₃ , (b) Mos-CO ₃	144
Figure 3. 51 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par des bentonites traitées par des inhibiteurs et dans NaCl 0,5M : (a) Mag, (b) Mos.	146
Figure 3. 52 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par des bentonites traitées par des inhibiteurs dans solution de NaCl 0,5M à différentes températures: (a)Mag-WO ₄ , (b) Mag-MoO ₄ , (c) Mag-HCO ₃ ,(d) Mag-CO ₃	147
Figure 3. 53 : Voltamogrammes de l'acier au carbone entouré par des bentonites traitées par des inhibiteurs dans solution de NaCl 0,5M à différentes températures: (a) Mos-WO ₄ , (b) Mos-MoO ₄ , (c) Mos-HCO ₃ , (d) Mos-CO ₃	148
Figure 3. 54 : Circuit électrique équivalent proposé.	151

Liste des tableaux

Tableau 1. 1 : Classification des déchets radioactifs selon l'AIEA	19
Tableau 1. 2 : Matériaux sélectionné pour le stockage profond des déchets radioactifs dans différents pays.....	29
Tableau 1. 3: Propriétés des cations mono et bi valent.....	33
Tableau 2. 1 : Composition chimique de l'acier au carbone	64
Tableau 3. 1 : Composition minéralogique des deux bentonites.....	74
Tableau 3. 2: Composition chimique des deux bentonites traitées et brutes.	75
Tableau 3. 3: Analyse chimique par activation neutronique des bentonites sodiques.....	79
Tableau 3. 4: Valeurs de la CEC et de la SS en fonction du traitement cationique de la bentonite.....	81
Tableau 3. 5: Tableau récapitulatif des valeurs des températures et enthalpies d'évaporation des bentonites traitées et bruts.....	86
Tableau 3. 6 : Tableau comparatif des valeurs de la CEC et SS des bentonites chargées et non chargées par le fer.....	121
Tableau 3. 7 : pH des bentonites-Na et des bentonites traitées par les inhibiteurs de corrosion.	130
Tableau 3. 8 : Diagrammes de Nyquist et schéma électrique équivalents de l'acier au carbone plongé dans une solution chlorurée après une polarisation au potentiel de corrosion.	150
Tableau 3. 9: Diagrammes de Nyquist et schéma électrique équivalents de l'acier au carbone entouré de Mag-Na après une polarisation de 30 min à chaque potentiel.	153
Tableau 3. 10 Diagrammes de Nyquist et schéma électrique équivalents de l'acier au carbone entouré de Mos-Na à chaque potentiel.	154
Tableau 3. 11 : Diagrammes de Nyquist mesurée et simulée de l'acier au carbone entouré de Mag-Na et Mos-Na après une polarisation de 30 min à - 800 mV/ECS pour des température de de 25°C et 80°C.....	155
Tableau 3. 12 : Diagrammes de Nyquist mesurés et simulée de l'acier au carbone entouré de Mag chargé par les inhibiteurs après une polarisation de 30 min à - 700 mV/ECS et 25°C : (a) Mag-WO ₄ , (b) Mag-MoO ₄ , (c) Mag-HCO ₃ , (d) Mag-CO ₃	156

INTRODUCTION GENERALE

La consommation d'électricité connaît depuis les années 80 une croissance au niveau mondial. D'après le rapport publié en Novembre 2014, par l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la consommation d'électricité dans le monde devrait augmenter de 75 % entre 2007 et 2040, passant de 19 756 TéraWatts heure (TWh) à 34 292 TWh [1]. Les principaux responsables de cette croissance sont les pays émergents tels que : la Chine, L'inde et le Brésil. Pour faire face à la demande, le recours aux énergies renouvelables et à l'énergie nucléaire s'accroît. Progressivement, ces deux sources d'énergie sont amenées à remplacer les énergies fossiles. L'AIE prévoit une croissance annuelle de 2,5 % jusqu'à 2040 pour chacune de ces énergies [1].

En 2014, 438 réacteurs de puissance étaient en fonctionnement dans le monde dans 31 pays. Ces centrales ont produit 13,4 % de la production électrique mondiale (2518 TWh). L'arrêt des réacteurs en Allemagne et au Japon a été partiellement compensé par le démarrage de 5 GigaWatts électrique en Chine, en Corée du Sud, en Inde, en Russie, au Pakistan et en Iran. Près de 56 % des 2518 TWh produites se répartissent entre trois pays: les Etats-Unis, la France et le Japon. Si les Etats-Unis possèdent le plus grand nombre de réacteurs nucléaires, la part de l'électricité nationale d'origine nucléaire n'y est que de 19,20 %. Dans le monde, la France est le pays dont la proportion d'électricité d'origine nucléaire est

la plus importante : 77,70 %. Au Japon, l'énergie nucléaire ne représente que 18,10 % de l'électricité national [2].

Au début de 2015, on compte 71 réacteurs en construction dans le monde et l'AIE prévoit d'ici vingt ans une augmentation de la capacité nucléaires d'environ 50 %. En 2035 la puissance électrique atteindra 580 gigawatts contre 390 gigawatts aujourd'hui [1, 2]. La construction de nouvelles centrales nucléaires à travers le monde est argumentée par un besoin énergétique croissant. D'après un rapport publié en mars 2013 par la Société Américaine de Chimie (ACS), l'utilisation de l'énergie nucléaire a sauvé la vie de 1,84 million de personnes, et elle a évité l'émission de 64 gigatonnes de gaz à effet de serre. Selon le même rapport on prévoit qu'au milieu de ce siècle entre 0,42 et 7,04 millions de vies pourraient être sauvées, et 80 à 240 gigatonnes de rejets en équivalent CO₂ pourraient être évités grâce à l'énergie nucléaire [3].

Toutefois, la production de 1 MégaWatts heure d'électricité d'origine nucléaire génère 11 grammes de déchets, toutes catégories confondues. D'après l'AIEA, seulement 4 % des déchets générés par le traitement du combustible usé se caractérise par une haute activité à vie longue HAVL.

La catégorie des déchets HAVL reste radioactive pendant des centaines de milliers d'années. Afin d'isoler les déchets HAVL de la biosphère durant un million d'années, plusieurs pays ont adopté un mode de stockage définitif en couche géologique profonde. Ce mode de stockage des déchets HAVL repose sur un principe de confinement multi-barrières. Après avoir isolé les déchets HAVL, ils sont coulés dans une matrice en verre au sein d'un colis en aciers inox, qui en raison de la radioactivité élevée dégagent de la chaleur et cela durant de longues périodes. Les colis en acier inox nécessitent un sur-conteneur fait en acier au carbone ou en cuivre. L'ensemble de ces futs est entourés par une argile. Les capacités de gonflement et la plasticité de l'argile lui permettent, d'assurer la stabilité mécanique des futs métalliques. Par ailleurs et en raison de son imperméabilité et son caractère tampon chimique, elle s'opposerait à l'arrivée de l'eau et des espèces venant du milieu d'accueil et susceptibles de corroder le conteneur. Elle bloquerait le passage d'éléments radioactifs vers la biosphère en cas de dégradation des colis en raison de la corrosion.

L'intégrité du système déchet/acier/argile doit être assurée au cours de la décroissance des radionucléides. Une gestion convenable d'un tel système doit anticiper sur l'effet de tout facteur exogène, mais doit également intégrer les facteurs endogènes et connaître l'évolution dans le temps, notamment des différentes interfaces de ce système. A ce titre un grand nombre de travaux ont déjà été réalisés. Mais tous ces travaux se fixent des conditions d'études bien spécifiques et n'ont pas la prétention d'être exhaustifs, en raison de la spécificité des matériaux utilisés dans chaque pays. Il est donc nécessaire de connaître les spécificités de stockage et savoir comment évolue dans le temps les différentes phases constituant le système.

Les études et recherches scientifiques autour du stockage profond des déchets radioactifs ont commencé dès les années 70 du siècle dernier. En raison de la complexité des phénomènes qui se déroulent à long terme et l'opposition de la société civile à ce mode de gestion des déchets. L'évolution des conditions géologiques, chimiques, hydrologiques, et mécaniques du site de stockage influent sur les processus de corrosion qui peuvent avoir lieu. Les sur-conteneurs sont les plus concernés par la corrosion et les processus de dégradation sont fortement influencés par l'argile qui l'enveloppe.

Dans ce travail, nous avons examiné le comportement électrochimique d'un acier au carbone en contact avec des bentonites. Ces bentonites sont extraites des deux principaux gisements de bentonite situés à l'ouest Algérien. L'un est celui de Maghnia (Mag), et l'autre de Mostaganem (Mos). A travers cette étude, nous voulions comprendre les mécanismes de corrosion de l'acier au carbone en contact avec une bentonite, ainsi que les propriétés intrinsèques à la bentonite qui participent aux réactions d'interface acier/bentonite.

Chacune des bentonites a été caractérisées et ses propriétés ont été déterminées et étudiées en fonction de la nature des cations compensateurs. Pour les études électrochimiques du système acier/bentonite/solution, on propose un montage électrochimique que nous avons préalablement validé. Nous avons ensuite étudié la corrosivité de chaque argile. Nous avons également tenté de connaître l'impact des ions fer, qui seraient issus de la corrosion de l'acier, sur les propriétés importantes pour lesquelles ces matériaux sont utilisés dans le stockage des déchets radioactifs. Nous avons mené des études sur le traitement par des

inhibiteurs de corrosion. Nous avons vérifié l'effet de ces inhibiteurs sur les propriétés de l'argile. Nous avons étudié et comparé l'efficacité de ces inhibiteurs.

Le présent travail englobe trois chapitres. Le premier est une présentation du concept de stockage en formation géologique profonde. Nous expliquons l'évolution à long terme des sites de confinement des déchets HAVL. Nous faisons une revue comparative sur le mécanisme de corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence de la bentonite, ainsi que les différents inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux. Le deuxième chapitre est consacré aux matériels et méthodes que nous avons appliquées pour la réalisation de ce travail. Les résultats obtenus de la présente étude sont discutés dans le troisième chapitre. Dans la partie conclusion, nous revisitons l'essentiel des résultats et nous dressons les perspectives qui peuvent découler de nos résultats.

CHAPITRE 1

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Origine et gestion des déchets radioactifs

Depuis sa découverte, la radioactivité a connu de multiples utilisations : énergie, médecine, militaire...etc. Les déchets générés sont donc de nature multiple.

D'après l'AIEA, un déchet radioactif est « toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue, et elle contient des radionucléides en concentrations supérieures aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle » [4]. D'autre part, un déchet n'a légalement le caractère « radioactif » que s'il nécessite des dispositions de contrôle de radioprotection : une substance dont la radioactivité est suffisamment faible peut ne pas entrer dans la catégorie des déchets radioactifs. Les limites autorisées par les autorités sont variables selon les états et les époques [4].

La gestion des déchets, jugés radioactifs, nécessite un traitement et une classification qui ne dépend pas de l'origine et des radioéléments contenus dans ces déchets, mais plutôt de la durée et du niveau de leurs radioactivités [4].

D'après l'AIEA, les déchets radioactifs sont classés en 5 catégories selon le niveau de la radioactivité et la durée de l'activité radioactive.

Tableau 1. 1 : Classification des déchets radioactifs [4, 5].

Selon la réglementation de l'AIEA	
Type de déchets radioactifs	Niveau de radioactivité (Bq/g)
Haute activité (HA)	$> 10^9$
Moyenne activité à vie longue (MAVL)	$10^9 > \text{MAVL} > 10^6$
Faible activité à vie longue (FAVL)	$10^9 > \text{FAVL} > 100$
Faible et moyenne activité à vie courte (FMAVC)	$10^9 > \text{FMAVC} > 100$
Très faible activité (TFA)	< 100
Selon la réglementation algérienne	
Type de déchets radioactifs	Période
Type I	$T < 6$ jours
Type II	$6 \text{ Jours} < T < 74 \text{ Jours}$
Type III	$74 \text{ Jours} < T < 30 \text{ ans}$
Type VI	$T > 30 \text{ ans}$ à l'exclusion du Carbone 14 C^{14}

1.1.1. Les déchets de haute activité (HA)

Le traitement du combustible utilisé constitue la principale source de ce type de déchets. Lors de son traitement, le combustible nucléaire est dissous dans une solution chimique afin de séparer l'uranium et le plutonium des résidus non réutilisables [6].

Ces résidus, hautement radioactifs constituent les déchets de haute activité. Ces déchets représentent environ 4 % du combustible utilisé [7]. Ils sont composés de produits de fission (exemple : Césium 134 et 137, Strontium 90), de produits d'activation : le Cobalt 60 et d'actinides mineurs : Curium 244 et Américium 241. La radioactivité dans ce type de déchet varie de plusieurs milliards à plusieurs

dizaines de milliards de becquerels par gramme. Les déchets HA, contiennent différents radionucléides, à vie courte ou à vie longue, dont certains ont des durées de vie très longues comme le Neptunium 237 (environ 2 millions d'années) [7, 8].

1.1.2. Les déchets de moyenne activité à vie longue (MAVL)

Les débris métalliques (gaines, coques et embouts) issus du traitement combustible, les composants hors combustibles ayant séjourné dans les réacteurs nucléaires ou de déchets issus d'opérations de maintenance et de démantèlement d'installations nucléaires usé, constituent la principale source de ce type de déchet. Les déchets MAVL contiennent des quantités importantes de radionucléides à vie longue. Le niveau de radioactivité de ces déchets se situe en général entre un million et un milliard de becquerels par gramme [8].

1.1.3. Les déchets de faible activité à vie longue (FAVL)

Ces déchets sont essentiellement des déchets contenant du radium tel que les paratonnerres, les détecteurs d'incendie, et certains déchets bitumés (boues radioactives séchées et enrobées dans du bitume). En plus du radium, le carbone 14 (T= 5.700 ans) issu du graphite utilisé comme blindage autour des enceintes des réacteurs de la première génération constitue aussi un déchet de type FAVL. Le niveau de radioactivité pour cette catégorie de déchet est de l'ordre de plusieurs centaines de milliers de Bq par gramme [8].

1.1.4. Déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMAVC)

Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte sont essentiellement des déchets liés à la maintenance (vêtements, outils, gants, filtres...) et au fonctionnement des installations nucléaires (traitements d'effluents liquides ou gazeux). Ces déchets sont également issus des activités des laboratoires de recherche, des hôpitaux, des universités... ou des opérations d'assainissement et de démantèlement des réacteurs nucléaires. Les déchets FMAVC contiennent principalement des radionucléides à vie courte (exemple : cobalt 60, césium 137), mais Il peut également contenir des radionucléides à vie longue mais avec des quantités limitées. Le niveau de radioactivité de ce type de déchet se situe, en

général, entre quelques centaines de becquerels et un million de becquerels par gramme [8].

1.1.5. Déchets de très faible activité (TFA)

Les déchets de très faible activité TFA sont issus de l'assainissement et de la réhabilitation d'anciens sites pollués par la radioactivité. Ils se présentent généralement sous la forme de déchets inertes, béton, gravats, terres..., ou de déchets métalliques. Leur niveau de radioactivité est, en général, inférieur à 100 becquerels par gramme. Ils contiennent des radionucléides à vie courte et/ou à vie longue [8].

1.2. Modes de stockage des déchets radioactifs

La classification des déchets radioactifs contribue à la gestion des déchets à long et à court terme. D'après l'AIEA et la Commission Internationale de Protection Radiologique ICPR, les déchets radioactifs sont stockés selon un mode de stockage adapté à leur niveau de radioactivité et à leur durée de vie [9]:

1.2.1. Stockage en surface

Le stockage des déchets radioactifs en surface est considéré comme étant une solution provisoire pour tous types de déchets radioactifs. Il permet de mieux surveiller l'évolution des déchets avant le stockage définitif. Pour les déchets de type TFA le stockage en surface est considéré définitif. Le stockage en surface des déchets se fait dans des bâtiments conçus spécialement et dotés d'équipement de manutention ainsi que des systèmes de ventilation (figure 1.1).



Figure 1. 1 : Photo du bâtiment d'entreposage des déchets [10].

1.2.2. Stockages près de la surface

Ce mode de stockage convient aux déchets de faible et moyenne activité à vie courte FMAVC ainsi qu'aux déchets de faible activité et vie longue. En effet, les TFA, ont un niveau de radioactivité proche de la radioactivité naturelle alors que les déchets FMAVC contiennent des substances radioactives dont la durée de vie est courte, c'est-à-dire qui ne présentent plus de risque au bout de quelques années [9].

Ce mode de stockage consiste à stocker les déchets au dessous de quelques mètres de la surface dans des ouvrages en béton armé (figure 1. 2). Une fois remplis, les ouvrages sont fermés par une dalle en béton dont l'étanchéité est assurée par un revêtement imperméable. Ces installations sont dotées de systèmes de drainage et d'évacuation des gaz [8, 9].

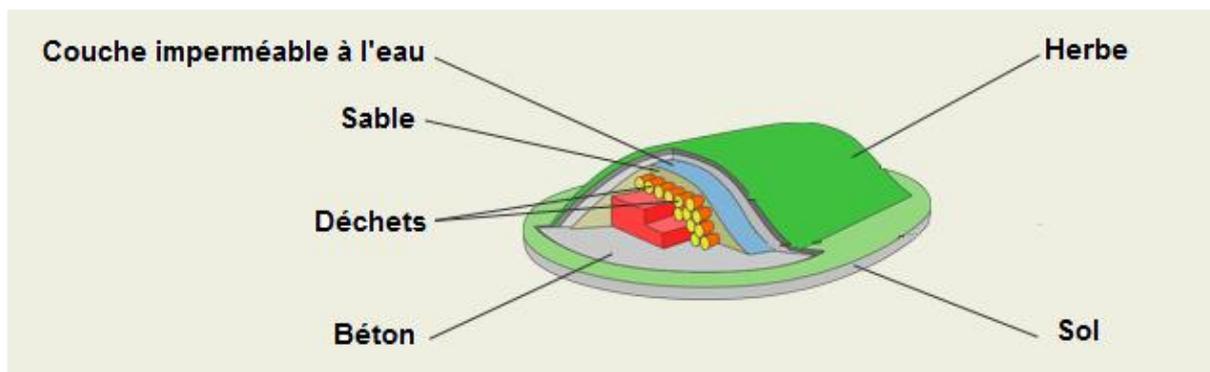


Figure 1. 2 : Stockage des déchets radioactifs près de la surface [11].

1.2.3. Stockage géologique profond

L'idée de stocker les déchets de hautes activités et de vie longue HAVL dans les couches géologiques profondes a été proposée pour la première fois dans les années 70. Actuellement de nombreux pays s'engagent à développer cette technologie. La recherche scientifique menée autour du concept de stockage se base sur la spécificité géologique de chaque pays. Ce mode de stockage consiste à conditionner les déchets de haute activité (HA) et de moyennes activités à vie longue (MAVL) dans des colis en acier qui sont enfouis d'une façon réversible dans des formations géologiques stables au-dessous de 300 à 500 mètres dans des galeries creusées, pour environ 10.000 ans (figure1. 3) [10]. Le choix du site de stockage dépend des paramètres hydrogéologiques, hydrogéochimiques et géologiques [11].

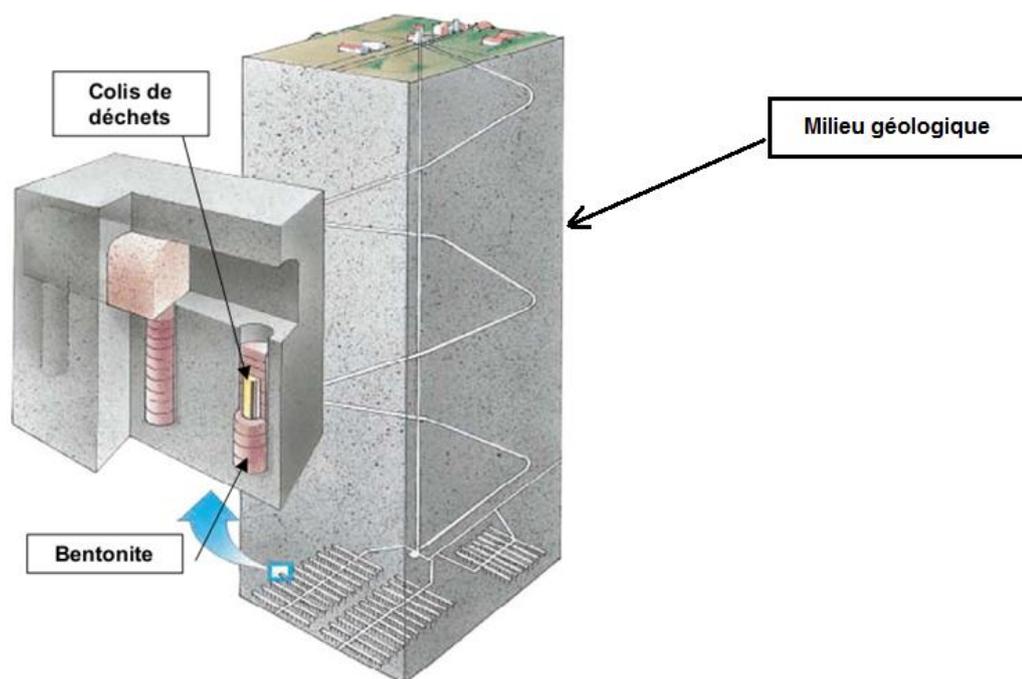


Figure 1. 3 : Schéma de principe du stockage géologique profond des déchets HAVL [11].

Les déchets HAVL représentent moins de 10 % de la quantité totale des déchets, mais ils contiennent la quasi-totalité de la radioactivité des déchets (99,9 %). Ces déchets peuvent contenir en plus des radioéléments issus de la fission, des structures métalliques des assemblages de combustible (embouts, gaines). L'activité des radioéléments présents dans les déchets HAVL se poursuit sur des durées très longues : ^{232}Th : 14,05 milliards d'années ; ^{129}I : 15,7 millions d'années. Le rayonnement bêta et gamma émis par les déchets est converti essentiellement en chaleur absorbée par les colis et l'environnement du stockage [10].

1.3. Conception d'un site stockage géologique profond

Le stockage à long terme des déchets HAVL en formation géologique profonde a été soutenu par plusieurs arguments parmi lesquelles : protéger ces déchets "d'accidents" susceptibles de se produire en surface ; garantir un environnement stable et favorable à l'intégrité des déchets afin d'assurer une barrière naturelle capable de ralentir ou d'arrêter la migration des radioéléments. Par ailleurs, le concept de réversibilité de ce type de stockage permet de laisser ouvert le processus décisionnel pour les décideurs et citoyens du futur [12].

La conception des sites de stockage est différent d'un site à un autre, parce qu'il dépend non seulement des particularités géologiques, hydrologiques et chimiques, mais aussi des matériaux qui sont choisis dans ces conditions particulières.

L'enfouissement des déchets hautement radioactifs en formation géologique stable repose sur le principe d'un confinement multi barrières (principe de complémentarité) (figure1. 4), dont le rôle principal est de limiter la migration des matières radioactives diffusées par les colis vers la biosphère [6].

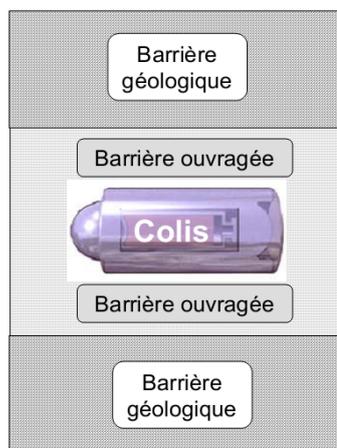


Figure 1. 4 : Principe du dispositif multi-barrière [10].

Le concept de confinement comporte plusieurs barrières concentriques :

- Une matrice en verre borosilicatée dont laquelle les radioéléments sont incorporés : Cette matrice répond à des exigences de température de travail, de viscosité, de résistance aux rayonnements, de solubilité dans l'eau et de capacité de rétention des produits de fission ;
- Le conteneur métallique dans lequel est coulée la matrice de verre : Ce conteneur sert à bloquer la pénétration de l'eau et facilite la manutention. Il est éventuellement prévu un sur-conteneur en acier afin de protéger le conteneur contre les risques de corrosion et pour confiner les radiations émises ;
- La barrière ouvragée de nature argileuse : Elle est peu perméable et sert à ralentir l'arrivée d'eau au niveau du colis et en même temps de bloquer la migration des radionucléides vers le site à travers ses propriétés de fixation des cations ;

- Le milieu géologique désigné pour le stockage des déchets constitue la dernière barrière. Elle dépend de la stabilité mécanique et de l'écoulement souterrain.

1.4. Evolution du stockage en profondeur à long terme

Lors de la conception du site de stockage géologique profond, il est nécessaire de disposer d'un ensemble des connaissances permettant de décrire le comportement à long terme du stockage et servant de base à l'analyse de sûreté.

Pour l'évolution de l'ensemble des composants ouvrages (conteneur, sur-conteneur, galeries ...) et naturels (couches géologiques) on suppose avoir une vision d'ensemble des processus régissant l'évolution du stockage et de leur couplage. Après la fermeture des galeries plusieurs processus relevant de la thermique, de l'hydraulique, de la chimie et de la mécanique peuvent avoir lieu [10]

1.4.1. Evolution thermique du stockage

L'enfouissement des conteneurs qui contiennent les déchets hautement radioactifs s'accompagne d'un dégagement de chaleur, qui hausse progressivement et transitoirement la température dans les galeries souterraines. Cette température diminue avec la décroissance radioactive des déchets.

Au début, la chaleur dégagée par les conteneurs augmente la température jusqu'à 140°C à l'interface des conteneurs pour une durée allant de 5 à 10 ans. Après cette étape la température se stabilise aux environs de 90°C pour une période de 100 à 500 ans. 300 ans plus tard la température à la surface du conteneur se stabilise entre 40 et 70°C. Cette température qui ne dépasse pas quelques mètres du conteneur influe sur les processus hydrauliques, chimiques et mécaniques qui gouvernent l'évolution du stockage, et particulièrement les phénomènes de corrosion, de relâchement et le transport des solutés [6].

1.4.2. Evolution hydraulique du stockage

L'évolution hydraulique du stockage a des conséquences importantes sur le comportement chimique et mécanique des conteneurs.

La faible perméabilité de l'argile au départ rend l'écoulement de l'eau très difficile ce qui permet d'avoir un taux d'humidité faible aux environs des sur-conteneurs. Après 20 à 40 ans d'enfouissement, la saturation progressive de l'argile engendre un changement dans ces propriétés. En parallèle l'arrivée de l'eau à l'interface acier/argile/eau initie le processus d'une corrosion humide des sur-conteneurs qui modifie la résistance mécanique des composants en aciers [12].

1.4.3. Evolution chimique du stockage

L'évolution hydraulique et thermique du stockage gère l'évolution les processus chimiques d'interface de l'ensemble des barrières. Pour une profondeur de stockage de plus de 400 mètres, les propriétés de l'eau souterraine change (pression partielle des gaz, potentiel redox, pH, nature des complexant, flux, solubilité...).

La réduction de l'eau après la fermeture des galeries limite fortement toutes les réactions chimiques. Après la saturation en eau des galeries, le milieu devient réducteur et les réactions d'interface prennent place (gonflement de l'argile, corrosion des métaux ...), ces réactions sont fortement influencées par l'évolution thermique. A long terme, la destruction de l'étanchéité des conteneurs provoque une fuite des radionucléides, ce qui initie les réactions d'adsorption sur les produits de corrosion et sur la bentonite [12].

1.4.4. Evolution mécanique du stockage

A long terme la géologie du site choisi pour le stockage définitif des déchets radioactifs subit des modifications. Ces dernières résultent de l'altération des roches souterraines et du mouvement des plaques tectoniques. Ces modifications influent sur la pression exercée sur les galeries souterraines et par conséquent sur les conteneurs. D'autre part la saturation en eau des galeries permet à la bentonite de se gonfler en modifiant la pression autour des colis (6).

1.5. Matériaux métalliques des conteneurs

Le stockage profond des déchets radioactifs repose sur un système multi-barrières qui assure la complémentarité des barrières sur une échelle de temps compatible avec la période de décroissance des radionucléides. Le choix des

matériaux métalliques qui assurent le confinement et la stabilité des déchets dépend de la nature de la barrière géologique et de la qualité des eaux souterraines.

Après la séparation des autres déchets, les déchets HAVL sont coulés dans une matrice en verre borosilicatée dont la capacité de confinement est particulièrement élevée et durable : plusieurs centaines de milliers d'années dans des conditions d'environnement physico-chimiques favorables. Les conteneurs en acier inoxydable dans lesquelles la matrice de verre est coulée constituent le premier colis du stockage. Ces matériaux ferreux se passivent par couche nanométrique dite couche passive. Toutefois, ce type de matériau est sensible à la corrosion localisée et plus particulièrement à la corrosion par piqûre, en cas de présence des ions halogène dans l'eau.

Quand l'eau arrive à la surface du conteneur en acier inox durant la première phase dite thermique, le rayonnement émis par le conteneur radiolyse l'eau entraînant un haut potentiel oxydant [13]. Dans ces conditions le conteneur d'acier inox sera exposé à un risque potentiel de percement par corrosion localisée. Devant cette situation de percement du conteneur, l'arrivée de l'eau à la matrice de verre durant cette phase thermique, détériore cette dernière. Pour protéger le conteneur de toutes formes de corrosion durant la phase thermique, un sur conteneur en acier est rajouté [14].

Plusieurs matériaux métalliques peuvent être envisagés comme matériau de structure pour les sur conteneurs. Seulement le choix d'un matériau doit prendre en considération les propriétés des eaux souterraines, le flux de chaleur dégagé et le rayonnement émis.

Les objets archéologiques peuvent être considérés comme les seuls retours d'expérience pour des matériaux enfouis depuis longtemps. Cette analogie constitue une piste pour le premier choix d'un matériau, malgré les différences qui existent entre le stockage des déchets radioactifs, et l'enfouissement archéologique :

- la profondeur des objets archéologiques varie de 10 à 15 m alors que pour le stockage elle avoisine 400 m ;
- les matériaux anciens sont hétérogènes contrairement aux matériaux contemporains ;

- les matériaux utilisés pour le stockage seront exposés à des températures de 90°C et à des rayonnements ionisants et ceci durant longtemps.

Le cuivre se trouve parmi les matériaux proposés pour la fabrication des sur conteneurs. Il ne pourrait être utilisé qu'en association avec un acier ou une fonte assurant la tenue mécanique des colis, comme il a été suggéré à travers des études menées au Canada et en Suède [15].

Les alliages à base du chrome, nickel, molybdène ou titane peuvent être protégés par la formation d'une couche de leurs oxydes, protégeant ainsi le reste du métal. Ces alliages se caractérisent par une durabilité millénaire, mais ils sont sensibles aux conditions hyper-oxydantes générées par la radiolyse et aux agents agressifs tels que les chlorures [13].

Les alliages de titane utilisés pour le stockage profond au Japon et en Allemagne, montrent un comportement plus résistif que les aciers inoxydables dans des solutions saumâtres. La vitesse de corrosion d'alliages de titane dans un milieu saumâtre aéré reste inférieure à 2 $\mu\text{m}/\text{ans}$ [16]. L'élévation de la température et la concentration des chlorures augmentent le potentiel de repassivation des deux alliages cités précédemment. Les tests de déformation à vitesse lente sur Ti Cr 1 dans un milieu désaéré (20% NaCl, 90°C et polarisation à 1,2 V) montrent la présence de fissuration sur le matériau [16].

Les études effectuées sur les aciers non ou faiblement alliés durant plus de 40 ans, ont permis de mieux comprendre leur comportement, c'est la raison pour laquelle ils sont les plus privilégiés pour l'usinage des sur conteneurs. Ils peuvent subir une corrosion généralisée à moyenne et à long terme [17]. D'autres formes de corrosion peuvent être observées sur la surface de ces matériaux : localisée, par piqûres ou par effet de crevasse en présence d'oxygène, mais leurs vitesses diminuent plus vite que celle de la corrosion généralisée. Les risques de corrosions spécifiques telles que la corrosion sous contrainte ou la fragilisation par l'hydrogène restent secondaires. Ce type de matériaux est tolérant vis-à-vis de la composition du métal, de son état structural et de son état de surface. Ces éléments limitent considérablement le risque des défauts et par conséquent la dégradation des sur conteneurs [6]. La vitesse de corrosion mesurée pour les aciers au carbone et les aciers faiblement alliés dans des eaux chargées à 80 °C

est de 3 à 55 $\mu\text{m}/\text{ans}$, pour une température de 150°C, la vitesse de corrosion est de l'ordre 100 $\mu\text{m}/\text{an}$ [6].

Les aciers inox présentent une très forte résistance à la corrosion généralisée. Le chrome présent dans la structure de ces matériaux renforce le film passif. La stabilité de ce film se réduit à mesure que le pH chute ou lorsqu'on est en présence de chlorures. Sous l'appellation d'aciers inoxydables on trouve plusieurs appellations : aciers inox austénitiques (AISI 309 and 316Ti), les aciers super-austénitiques (AISI 316, 904L, et 926), acier inox ferritique (AISI 430) et les aciers duplex (2205, 2207) [18, 19].

Sur le (tableau 1. 2), nous avons reporté, pour certains pays, le type d'acier choisi ainsi que la nature de la barrière ouvragée considérés par les programmes d'étude de faisabilité de confinement profond des déchets radioactifs.

Tableau 1. 2 : Matériaux sélectionné pour le stockage profond des déchets radioactifs dans différents pays [20].

Pays	Acier de sur conteneur	Barrière ouvragée
Belgique	Aciers inox 316 ou 304	Bentonite
Canada	Alliage de Titane, ou du cuivre	Granite
Chine	PEC*	Bentonite
Finlande	Alliage de cuivre ou acier au carbone	Bentonite
France	Aciers inox 316	Bentonite
Allemagne	PEC*	Béton
Japon	Acier au carbone	Bentonite
Corée du Sud	Acier au carbone ou alliage de cuivre	Bentonite
Espagne	Acier au carbone	Bentonite
Suède	Acier au carbone	Bentonite
Royaume uni	Acier au carbone	PEC
USA	Ni-Cr-Mo ou acier inox 316	Bentonite
* PEC : pas encore choisi		

1.6. Bentonite de confinement

Les bentonites sont des matériaux argileux importants pour le stockage profond des déchets radioactifs en raison de leurs propriétés notamment leur stabilité. Leur faible perméabilité et leur capacité d'échange ionique permet de retarder l'arrivée de l'eau au conteneur ainsi que la rétention des radionucléides en cas de fuite. Le contact de la bentonite avec l'eau provoque leur gonflement et améliore

leur ductilité, ce qui permet de combler les vides technologiques, ou les vides créés suite à un séisme au sein des galeries souterraines.

La différence des conditions de formations géologiques, rend les propriétés des bentonites, distinctes d'un gisement à un autre. Ce qui justifie que les études de faisabilité et de dimensionnement des sites de stockage dépendent des propriétés de la bentonite local : MX-80 en France, Kunigel V1 en Japon, opalinus en Suisse, Wyoming en USA [20].

1.6.1. Composition des bentonites

Les bentonites sont constituées principalement d'argiles de type smectites qui offrent à la bentonite des propriétés intéressantes. Les smectite constitués d'un empilement de feuillets tétraédriques et octaédriques entrecoupés par un espace appelé espace interfoliaire [21]. La charge négative sur les feuillets de la smectite est neutralisée par des cations compensateurs principalement : Na^+ , Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+} . Ces cations sont échangeables et plus ou moins hydratés. Ils se localisent en général, au-dessus du centre de la cavité hexagonale (ou di-trigonale) de la couche tétraédrique, à des côtés variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet (figure 1. 5).

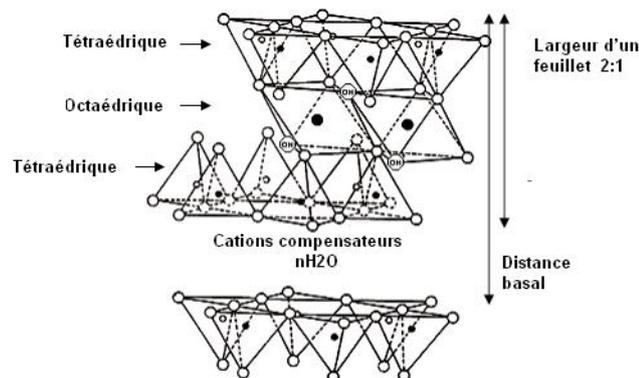


Figure 1. 5 : Structure des feuillets des smectites TOT [21].

Les feuillets tétraédriques sont agencés en mailles hexagonales et sont constitués de tétraèdres d'oxygène entourant un atome de silicium ou d'aluminium. Les feuillets octaédriques sont composés d'octaèdres formés par deux plans d'oxygènes-hydroxyles encadrant des atomes plus larges tels que: Al, Fe, Mg, Li, etc. (figure 1. 5).

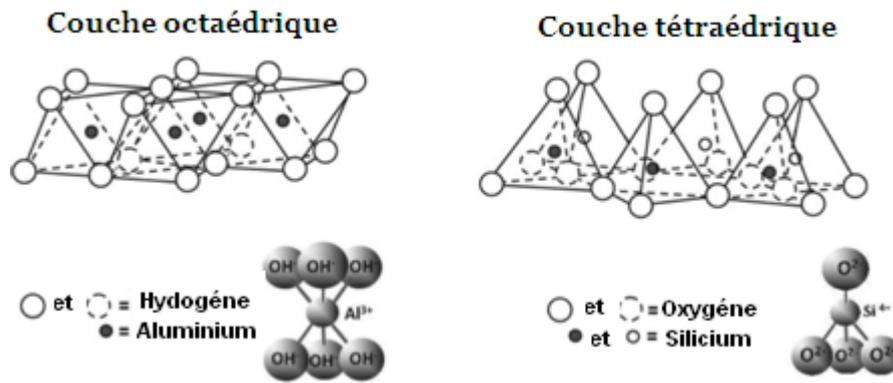


Figure 1. 6: Structure des feuillets d'argile [21].

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la composition minéralogique des bentonites montre que ces matériaux sont constitués d'un taux important en montmorillonite (smectite) environ 80% et 20% de minéraux non argileux. Certaines bentonites contiennent des smectites inter stratifiées de type : smectite/chlorite ou smectite/illite. Les capacités de gonflement de la bentonite ne sont pas altérées par rapport à la montmorillonite pure [22].

Hormis la montmorillonite, la bentonite naturelle contient également des minéraux accessoires, comme le quartz, le mica (biotite ou phlogopite), les feldspaths (plagioclase ou feldspaths alcalins), la pyrite ou les carbonates (calcite, ankérite, sidérite) [22].

L'analyse à 2D de la cartographie minéralogique de la MX-80, montre que la montmorillonite représente la plus grande partie de la surface, elle révèle une forte hétérogénéité texturale résultant de l'association des grains de poudre d'argile avec les minéraux accessoires divers. Les plus petits grains de minéraux accessoires sont généralement éparpillés à l'intérieur des grains d'argile, tandis que les plus grands sont principalement intercalés entre eux [23].

1.6.2. Gonflement et mécanisme d'hydratation des bentonites

L'état déshydraté ou faiblement hydraté constitue le point de départ de l'hydratation des bentonites. Pour un taux d'hydratation proche de zéro, l'argile est dans un état tel qu'il est impossible de revenir facilement à un état hydraté sans modifier fortement sa structure [24].

En effet, les interactions électrostatiques coulombiennes et les forces attractives de Van der Waals sont trop fortes pour pouvoir être contre balancées par l'eau. Il

est nécessaire de modifier la structure de l'argile pour pouvoir faire y entrer de l'eau. C'est donc un processus en partie irréversible qui permet de passer d'un état hydraté à l'état totalement déshydraté et qui empêche de faire le chemin inverse [24].

Les résultats de l'investigation par DRX de l'hydratation des feuillets de smectites, montrent une augmentation par paliers de la distance interfoliaire (figure 1. 6). L'interprétation de ces résultats propose la décomposition en plusieurs étapes le mécanisme d'hydratation [25]. La première étape de l'hydratation des smectites est l'adsorption d'eau sur les surfaces externes des particules. Cette adsorption se traduit expérimentalement par une augmentation de la teneur en eau de l'argile, avec une évolution quasi nulle de la distance interfoliaire. Cette hydratation est due à la charge négative permanente qui réside au niveau de la surface d'argile et qui attire les liaisons d'hydrogène de la molécule d'eau. Lors de la seconde étape d'hydratation une forte augmentation de la quantité d'eau et de la distance interfoliaire est observée. Ceci met en évidence le remplissage de l'espace interfoliaire, ainsi que les espaces poreux. L'hydratation des smectites est accompagnée d'une augmentation de la surface spécifique. Ainsi la montmorillonite sodique à l'état sec possède une surface spécifique d'environ 43 m²/g. Après hydratation totale la surface spécifique devient 105 m²/g [25].

Le processus d'hydratation est influencé par la charge des feuillets et de la nature chimique des cations compensateurs ainsi que leurs positions [22].

A l'état anhydre les cations alcalins monovalents : Li⁺ et Na⁺, occupent les sites hexagonaux contrairement aux autres cations : K⁺, Rb⁺ et Cs⁺ qui ne peuvent rentrer dans ces sites du fait de leurs tailles. La position des cations compensateurs divalents est beaucoup plus complexe par rapport aux cations monovalents. Quant à la taille des cations alcalins et alcalino-terreux, elle suit l'ordre suivant : Li < Mg < Na < Ca < K < Rb < Cs. Les cations divalents qui ont une taille inférieure à celle du potassium peuvent facilement occuper les sites hexagonaux [26].

Tableau 1. 3: Propriétés des cations mono et bi valent [27].

Cations Alcalins	Rayon (Å)	Energie d'hydratation (k J.mol⁻¹)	Cations Alcalins Terreux	Rayon (Å)	Energie d'hydratation (k J.mol⁻¹)
Li⁺	0,76	-519	Be²⁺	0,45	-1996
Na⁺	1,02	-409	Mg²⁺	0,72	-1921
K⁺	1,38	-322	Ca²⁺	1,00	-1577
Rb⁺	1,52	-293	Sr²⁺	1,18	-1443
Cs⁺	1,67	-264	Ca²⁺	1,35	-1305

Les faibles énergies d'hydratation et les rayons atomiques du Li⁺ et du Na⁺ permettent une hydratation en mono et en bicouche conduisant à un gonflement osmotique plus important qu'au gonflement cristallin de la structure de la smectite, contrairement aux ions Cs⁺ et aux ions divalents tels Ca²⁺ et Mg²⁺ [25].

1.7. Mécanismes de corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux

1.7.1. Définition

La corrosion est un phénomène très complexe qui fait intervenir une multitude de paramètres, suit différents processus et en conséquence donne lieu à des formes diverses de dégradations. Pour ces raisons, il est difficile de formuler une définition qui aurait la prétention d'être globale et unique. Parmi les définitions rencontrées dans la bibliographie, nous pouvons lire que la corrosion est : "... le phénomène suivant lequel les matériaux, métaux ainsi que les polymères et les céramiques ont tendance, sous l'action de un ou plusieurs facteurs chimiques et physiques, à retourner à leur état original d'oxyde" [28]. Une autre définition qui tient compte surtout de l'adaptation d'une phase solide à son environnement fluide a été décrite de la façon suivante : "la corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans une composante de l'environnement." [29]. Par ailleurs, selon la norme ISO 8044 (Norme ISO 1989) la corrosion est définie comme étant: "Interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal

et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux phases".

Comme il existe plusieurs définitions de la corrosion, nous pouvons trouver aussi plusieurs classifications : celles qui se basent sur les processus mis en jeu telles la corrosion chimique ; électrochimique ; thermique ou biologique ; et d'autres classifications qui se basent sur la forme de l'attaque : corrosion uniforme ; corrosion localisée ; corrosion surfacique ; corrosion inter-cristalline [30, 31]. Ces différentes formes sont illustrées (figure 1. 7).

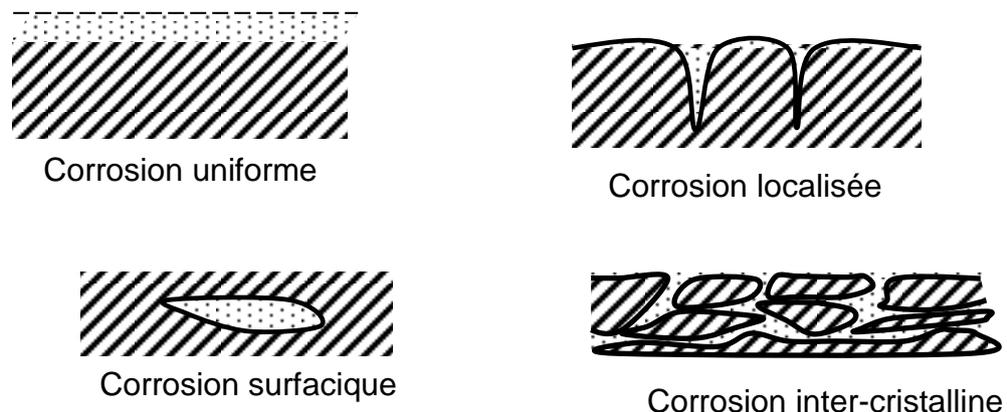


Figure 1. 7 : Aspects de la corrosion métallique [32].

1.7.2. Les facteurs qui influent sur la corrosion

Le phénomène de corrosion est un phénomène aux paramètres, aspects et processus multiples. Il est envisageable de considérer une multitude de facteurs et que chaque problème de corrosion fasse intervenir des paramètres et des processus spécifiques. Cependant, il existe certaines grandeurs qui interviennent de façon claire et explicite quel que soit le problème de corrosion rencontré. Parmi ces paramètres :

- La température : est un paramètre qui intervient directement dans la cinétique de transport et d'activation des réactions chimiques en général. Il en est donc de même pour les réactions électrochimiques et celles en relation avec la corrosion. Il semblerait que le taux de corrosion augmente d'un facteur 2 ou 3 par 30°. L'augmentation de la température favorise également l'initiation des piqûres et leur propagation [33].

- La conductivité ionique : Le phénomène de corrosion repose sur le transport de charges sous forme d'une pile fermée. Plus le nombre de transporteurs de charge est élevé plus les réactions électrochimiques sont accélérées. Dans la phase liquide, les transporteurs de charge sont des ions. La conductivité ionique de la solution est la somme des contributions de tous les acteurs ioniques [34].
- Le pH : est un paramètre très important dans les réactions de corrosion. D'une part l'acidité favorise la corrosion, d'autre part l'alcalinité provoque la formation de films passifs. Le diagramme de Pourbaix est un outil qui permet de distinguer les différents états du matériau : corrosion ; passivation ; immunité, en fonction du pH et du potentiel auquel il est soumis [35].
- L'oxygène dissout : se trouve naturellement dans les solutions aqueuses exposées à l'air. Il intervient comme nous le verrons juste après, dans les réactions cathodiques complémentaires aux réactions de dissolution du matériau. En l'absence de l'oxygène dissout, les réactions cathodiques nécessaires pour compenser les réactions anodiques sont toutefois assurées par la réduction de l'eau. Les charges issues de ces réactions sont toutefois très faibles [34].
- La présence d'agents piqûrants : la présence de certains agents chimiques tels les halogènes et les sulfates peut provoquer des attaques localisées : suite à une rupture locale du film d'oxyde protecteur. Dans ces conditions, toute la surface du matériau devient cathode et la zone attaquée subira, selon sa condition d'anode, une dissolution accélérée du matériau. Parmi les agents piqûrants les plus craints et les plus étudiés, figure les chlorures [36].

- Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte change la concentration des espèces, modifie la cinétique des réactions électrochimiques ainsi que le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée "couche de Nernst". Ceci explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire.

1.7.3. Mécanisme de la corrosion

1.7.3.1. L'adaptation métal/solution

La mise en solution d'un métal conduit à une adaptation des deux phases solide et liquide. Cette adaptation est assurée par un ensemble de réactions électrochimiques qui dépendent des propriétés chimiques des éléments mis en jeu. Elle commence dans un premier temps par une dissolution du matériau dans la solution. Cette dissolution dépend de la nature du matériau et des conditions thermodynamiques. Elle peut se poursuivre, s'accélérer ou se ralentir par la formation d'un film protecteur. Le diagramme de Pourbaix s'avère particulièrement utile pour la prévision du comportement du matériau [35]. Il permet surtout de prévoir le comportement d'une surface. Par exemple le fer en fonction de son potentiel et du pH du milieu (figure 1. 8).

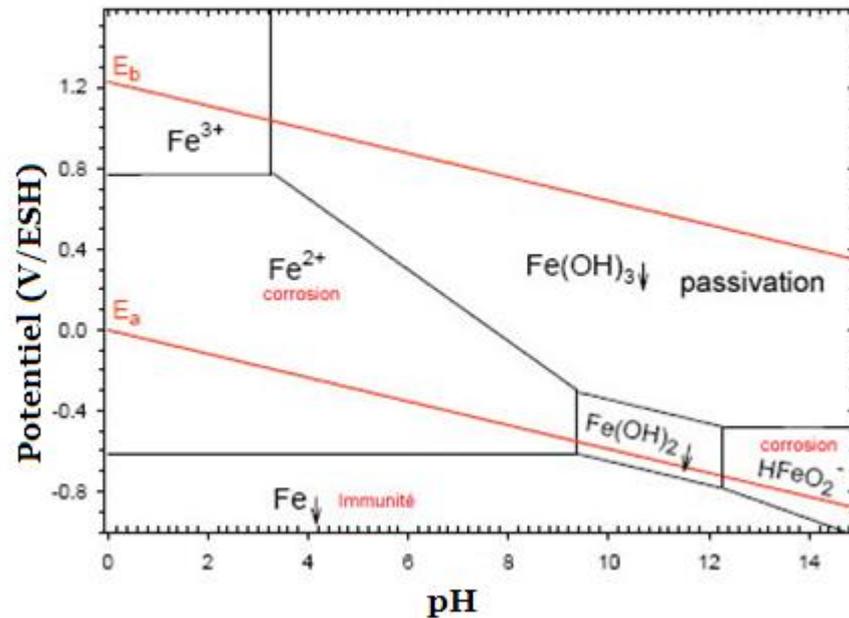


Figure 1. 8 : Diagramme de Pourbaix du fer [35].

La présence d'éléments d'addition dans l'acier, les inclusions, les défauts de toute nature ainsi que les différentes situations thermohydrauliques, favorisent la dissolution du fer de certains sites plutôt que d'autres. Les endroits privilégiés de dissolution du fer sont les sièges de réactions anodiques. Ces réactions libèrent des électrons qui doivent alors être consommés dans des réactions complémentaires sur des zones dites cathodiques.

Sur les zones anodiques le métal se dissout et libère des électrons :



Sur les zones cathodiques des réactions de réduction consomment les électrons.

Par exemple, en milieu aqueux, trois processus cathodiques peuvent avoir lieu :



Les deux premières réactions dégagent de l'hydrogène atomique qui peut se combiner pour former le gaz d'hydrogène. Cependant une fraction de cet hydrogène reste à l'état atomique, ce qui entraîne sa dissolution dans le matériau et peut provoquer par la suite une fragilisation ou initier une corrosion localisée [37]. Des trois réactions cathodiques, la réaction (1.4) est la plus probable

lorsqu'on est en présence d'un milieu aéré. Il a été en effet démontré que, dans une solution saturée en oxygène près de 90% du courant cathodique est fourni par la réaction (1. 4).

Dans le cas du fer ou des aciers au carbone, la réaction (1.1) peut s'écrire :



Le Fe (II) dissout dans la solution et en présence d'un oxydant peut passer à un état d'oxydation supérieur pour former le fer(III) selon la réaction :



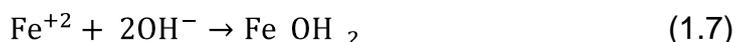
En solution, les ions du fer sont entourés de molécules d'eau qui forment des complexes hexa- aquo- de fer : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [38]. Sur le diagramme de Pourbaix, il apparaît que la dissolution du fer peut se poursuivre par la formation selon le pH d'ions Fe^{2+} ou HFeO_2^- , ou s'arrêter suite à la précipitation d'un hydroxyde de fer qui initie la formation d'un film passif.

1.7.3.2. La formation du film passif

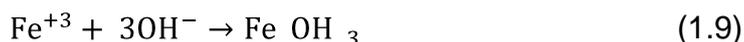
Dans le cas du fer en milieu basique, il est généralement admis que le film passif soit composé de deux couches : une couche qui couvre directement le matériau composée d'oxyde Fe_3O_4 appelée magnétite et une couche externe d'oxyhydroxyde FeOOH dont la structure cristalline dépend aussi bien de la cinétique de croissance du film que de la présence d'anions actifs [39].

Lorsque le fer se dissout comme indiqué dans la réaction (1.5) il peut soit :

S'hydrolyser :



Ou s'oxyder et ensuite s'hydrolyser :



La réaction (1.8) est toutefois favorisée par la présence d'un agent oxydant.

Une différence majeure entre $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ réside dans leur solubilité. Leurs constantes de solubilité valent respectivement $7,9 \cdot 10^{-15}$ et $6,3 \cdot 10^{-38}$. Ceci veut dire que le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a tendance à se précipiter. Il se déshydrate alors dans un

premier temps pour former une couche d'oxyhydroxyde de fer FeOOH selon la réaction suivante :



Le fer(II) issu de la dissolution du matériau évolue selon la réaction (1.7) mais se retrouve piégé par l'oxyhydroxyde de fer (III). Alors il se déshydrate selon la réaction :



En parallèle, la partie interne de l'oxyhydroxyde de fer (III) subit à son tour une déshydratation selon la réaction :



Cette déshydratation de la couche interne de l'oxyhydroxyde et la présence simultanée de l'oxyde FeO forme la magnétite Fe₃O₄ selon la réaction :



A la fin, le film passif serait composé d'une double couche FeOOH/Fe₃O₄. La magnétite étant stable et l'oxyhydroxyde se cristallise selon les conditions thermodynamiques [40]. La (figure 1. 9) rassemble toutes les réactions précédentes.

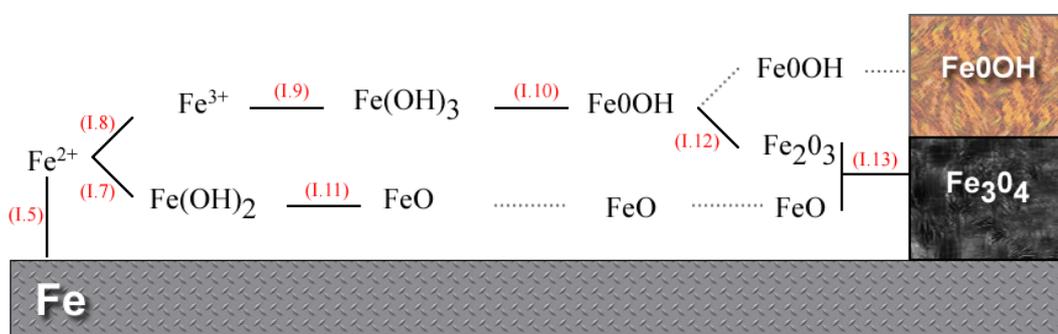


Figure 1. 9 : Schéma des réactions chimiques menant à la formation du film passif.

En conséquence, le film passif ainsi formé évolue alors en épaisseur. Différentes théories ont été avancées parmi lesquelles celle de Sato qui se base sur un concept d'échange de positions de l'oxygène et du matériau dans le film passif [41]. Cette théorie est applicable uniquement pour les premières monocouches du film passif. Macdonald et Urquidi ont développé une théorie qui se base sur le mouvement des défauts dans le film [42]. D'Alkaine et Boucherit se sont basé sur

le calcul de la résistivité ionique du film passif dans son état transitoire lorsque le film est encore amorphe en raison de la quantité d'eau qu'il renferme [43].

1.7.3.3. La rupture du film passif

Le film passif n'est jamais stable. Il évolue continuellement et sous l'influence de divers facteurs il est perpétuellement le siège de dissolutions et de repassivations. L'importance d'un facteur chimique ou physique quelconque peut à un moment donné provoquer une rupture irréversible du film. Cette rupture qui n'est pas uniforme sur toute la surface s'appelle corrosion localisée. Celle-ci peut être cavernreuse, intergranulaire, ou corrosion par piqûre.

La corrosion par piqûre est généralement considérée comme la forme de corrosion la plus désastreuse en raison de la difficulté à la prévoir. En effet, elle peut être provoquée par une multitude de facteurs dont le plus important est la présence du chlorure qui est un agent chimique fréquent mais extrêmement agressif. Par ailleurs, sous l'influence conjuguée d'une multitude de paramètres, les piqûres peuvent s'initier à n'importe quel endroit du matériau. Vu leurs dimensions microscopiques, elles sont difficilement décelables. Enfin dès qu'une piqûre est stabilisée, elle évolue à une vitesse telle qu'il est impossible de la freiner.

La présence d'inclusions dans le matériau est un facteur important dans l'initiation et l'évolution des piqûres. Un nombre important de travaux leur ont été consacrés [44]. Il a été en effet prouvé que l'orientation géométrique des inclusions influe de manière significative sur l'initiation des piqûres. En présence de tensions mécaniques l'initiation de piqûres aux environs des inclusions est favorisée davantage [44]. Des observations expérimentales sur des inclusions artificielles ont permis à Williams d'expliquer l'initiation de piqûres à travers le changement chimique induit par le soufre lors de la fabrication même du matériau [45].

En addition aux inclusions, la structure de phase du matériau semble jouer un rôle important dans l'initiation des piqûres. Garfias a montré que les piqûres et les produits de corrosion se développent sur des grains contenus dans la phase ferritique [46]. La distribution latérale des éléments dans le film passif dépend de la structure de phase sous-jacente. Comme chaque grain possède une orientation cristalline donnée, il est tout à fait envisageable que les conditions de piqûration

différent d'un grain à un autre. Kruger [47] a été le premier à reporter ce phénomène et ses travaux ont été confirmés par la suite [48, 49, 50].

1.8. Corrosion de l'acier au carbone dans un milieu argileux

1.8.1. Evolution du milieu du stockage

Lors du confinement géologique profond des déchets radioactifs, les en acier subissent une dégradation dictée par le changement de l'environnement de stockage, tels que : saturation des galeries en eau, température, chimie des eaux souterraines, activité microbologique, porosité de l'argile et transport de masse. D'après certaines revues bibliographiques, le site de stockage transite par quatre importantes phases qui dépendent principalement de la variation de la température et de l'humidité relative. Ces quatre phases schématisent l'interface acier/argile sur un million d'années [6, 51] :

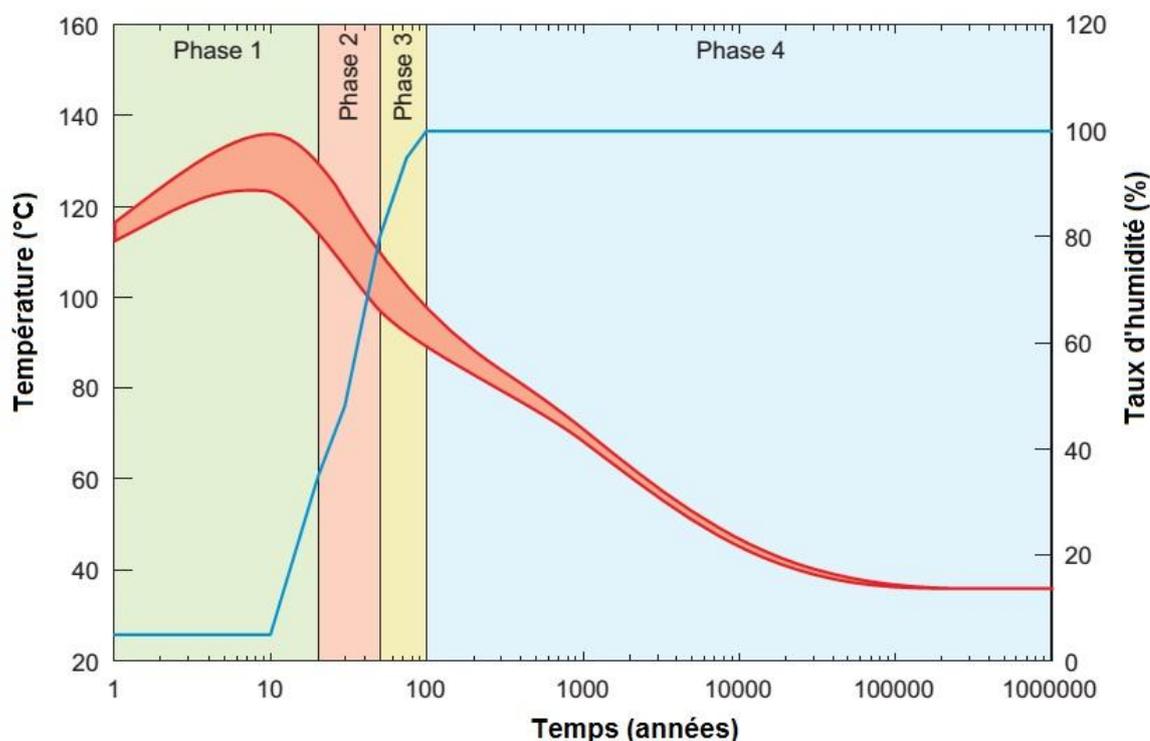


Figure 1. 10 : Evolution de la température et de l'humidité relative dans le temps lors du stockage géologique profond [6].

1.8.1.1. Phase 1 : milieu aérobie et argile sèche

Cette phase commence suite à l'emplacement des conteneurs dans leurs endroits définitifs et le remplissage des galeries par l'argile. Pendant les cinq à dix années,

qui suivent la fermeture de la galerie, la température à la surface du conteneur atteint un maximum de 120-140°C, après cette période la température commence à diminuer progressivement. En parallèle, le taux d'humidité relative reste faible et ne favorise pas la corrosion aqueuse. La présence de l'oxygène en plus de la température élevée et le faible taux d'humidité, initie une corrosion sèche uniforme sur la surface du conteneur. L'oxydation des sulfures en thiosulfates et sulfates participe à la diminution de l'oxygène. L'augmentation de la température provoque un assèchement de la bentonite ce qui provoque une redistribution des sels présents dans la bentonite.

1.8.1.2. Phase 2 : milieu aérobie et argile insaturée

L'arrivée progressive de l'eau, fait dissoudre les sels précipités dans la bentonite durant la phase 1. Le mouillage graduel provoque un gonflement de la bentonite à partir de la périphérie de la galerie et en progressant lentement vers le centre. Autour du conteneur un mince film d'humidité se forme favorisant la corrosion aqueuse en présence de l'oxygène. La température à l'interface du colis avoisine 100°C. Cette phase s'étend de 20 à 30 ans.

1.8.1.3. Phase 3 : milieu anaérobie et argile insaturée

Durant cette phase qui dure 50 ans, la température du conteneur est en dessous de 100°C. La saturation des galeries se poursuit progressivement et la bentonite sera de plus en plus gonflée jusqu'à la fin de cette phase. Le milieu devient anaérobie et les produits de corrosion formés durant les deux phases précédents à la base du Fe(III) seront réduits en Fe(II).

1.8.1.4. Phase 4 : milieu anaérobie et argile saturée

Lors de cette phase, la bentonite est complètement saturée et tous les produits de corrosions formés à la surface sont réduits. Le seul oxydant qui existe dans le système est l'eau. Sous ces conditions, l'eau est réduite en hydrogène gazeux. La température sur la surface des conteneurs cesse de diminuer pour se stabiliser aux environs de 40°C après une dizaine de milliers d'années. Sur une période de quelques centaines d'années, la saturation sera complète, et la pression exercée sur les conteneurs atteint 4,5 à 8,5 MPa.

1.8.2. Type de corrosion dans le milieu argileux

En raison de la complexité des phénomènes qui se passent lors de l'enfouissement profond des conteneurs à long terme, plusieurs formes de corrosion peuvent être observées.

1.8.2.1. Corrosion généralisée

Au cours de la première phase aérobie et sèche, la vitesse d'oxydation est très faible. Les travaux de Terlain et al, sur un acier au carbone dans une atmosphère où l'humidité est contrôlée, et la température varie entre 100 et 500°C, pendant des périodes de 300 à 7000 heures, montrent que le film d'oxyde est formé de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 (figure 1. 11). La perte en poids de ces échantillons pour une température inférieure à 300°C, était presque indétectable. L'extrapolation des résultats obtenu au delà de 300°C sur 100 ans a prédit une perte d'épaisseur de 50µm. C'est la raison pour laquelle la corrosion généralisée durant cette première phase ne peut pas être considérée comme un problème grave pour les conteneurs [52].

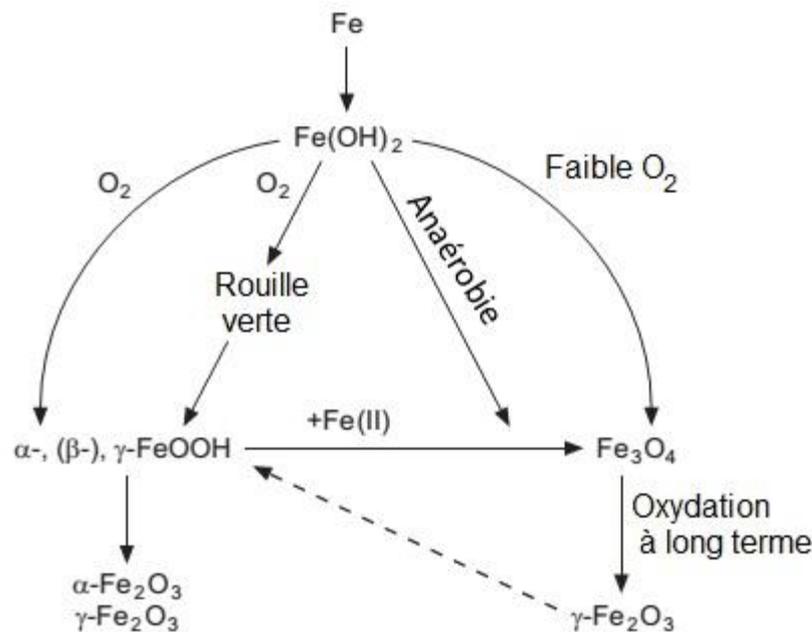


Figure 1. 11 : schéma des produits de corrosion de l'acier au carbone [51].

La quantité totale d'oxygène disponible dans les tunnels n'est pas consommée uniquement par la corrosion des conteneurs, mais aussi par la corrosion des grilles

et des accessoires du renforcement du tunnel, et éventuellement par la pyrite et la sidérite.

Durant la phase 2, l'environnement du conteneur devient de plus en plus humide avec l'arrivée progressive de l'eau, ce qui initie une corrosion aqueuse en plus de la corrosion atmosphérique au début de cette phase. D'autres types d'oxydes peuvent être observés sur la surface du conteneur : FeOOH et la rouille verte [52].

1.8.2.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée résulte de la mise en place de cellules électrochimiques en raison de différences dans la composition de l'environnement local ou dans les propriétés des matériaux. L'attaque localisée est la plus probable dans des conditions humides et aérobies, mais elle peut également se produire dans des milieux anaérobies.

La corrosion localisée a lieu à partir de la phase 2, elle est due à un mouillage non homogène de la surface du conteneur, ou bien la présence d'halogénures dissous dans l'eau, ou encore un couplage entre les sites d'oxydes de fer et les sites de dissolution de fer ou bien même à la distribution non homogène de l'oxygène sur la surface du conteneur [53].

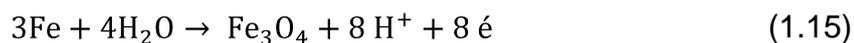
Le phénomène de couplage entre les sites d'oxydes de fer et les sites de dissolution de fer peut avoir lieu durant les phases 2 et 4, mais il est limité par la disponibilité des oxydes de fer. La présence des oxydes de fer dans des conditions anaérobies peut jouer le rôle d'une anode alors que le fer adjacent se comporte autant qu'une cathode ce qui favorise la formation d'hydrogène [6].

1.8.2.3. Corrosion anaérobie

La corrosion anaérobie commence avec la phase 3, durant cette phase les produits de corrosion formés sur la surface du conteneur seront réduits, conduisant à la formation de la magnétite ce qui freine la vitesse de corrosion des conteneurs. Durant la phase 3 l'eau subit une réduction [6, 54]:



Une réaction d'oxydation conduit à la formation directe de Fe₃O₄ via la réaction :



De même :



En effet, les ions de Fe^{2+} solubles peuvent diffuser loin de la surface du conteneur et réagir soit avec la bentonite, ou avec l'eau afin de produire des hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui peuvent également se transformer en Fe_3O_4 selon la réaction de Schickor [55] :



L'épaisseur de la magnétite durant la phase anaérobie augmente ce qui fait diminuer la vitesse de corrosion généralisée. La présence de ce film passif en magnétite fait que les réactions anodiques et cathodiques ne se passent pas sur le même site. Les réactions anodiques de dissolution ont lieu dans les pores du film passif et les réactions cathodiques de réduction de H_2O se passent à l'interface film/eau [56]. L'ensemble de ces réactions est susceptible de former une couche d'oxyde poreuse. En outre la réaction des ions ferreux avec les carbonates peut former la sidérite FeCO_3 [53]. La quantité d'hydrogène produite doit être évacuée pour qu'elle ne cause pas de dommages irréversibles au conteneur et à l'argile.

1.8.2.4. Corrosion microbiologique

L'activité des micro-organismes y compris les bactéries, les algues et les champignons qui sont omniprésents dans l'environnement peuvent également influencer la corrosion des métaux.

Ces micro-organismes survivent dans une large gamme de température, de pH et de concentration d'oxygène. Certains d'entre eux se développent dans un environnement aérobie (bactéries aérobies), par contre en absence d'oxygène d'autres types de bactéries peuvent se développer (bactéries anaérobies).

Dans leur état actif, les bactéries métabolisent et prolifèrent, en consommant ainsi des nutriments. Dans des conditions défavorables à la multiplication, ces colonies de bactéries passent à un état inactif appelé spore qui peut durer longtemps. Lorsque l'environnement devient plus favorable, les spores peuvent se retransformer en bactéries actives.

Les bactéries ne réagissent pas directement avec les aciers, mais ils peuvent affecter le processus de corrosion à travers la modification de la composition

chimique et les propriétés physiques de l'environnement de l'acier. Cette modification affecte les variables thermodynamiques et cinétiques des réactions électrochimiques qui se passent à l'interface du conteneur. Le développement d'un biofilm non uniforme sur une surface métallique favorise la présence de zones anodiques en dessous du film qui participent à la réduction de l'oxygène.

Suite à la fermeture des galeries souterraines, la température à la surface du conteneur augmente de 40°C à 60°C, durant les cinq premières années. Les bactéries aérobies entourant le conteneur pourraient être actives, ce qui conduit à la formation d'un biofilm sur le conteneur et de promouvoir une corrosion localisée. Cette activité bactérienne ne dure pas longtemps à cause de l'élévation de la température sur la surface de conteneur 140°C et le manque d'humidité, mais les produits de corrosion formés par les bactéries aérobies influent sur le mécanisme de corrosion durant les autres phases de séjour autour du conteneur [57].

L'augmentation de l'humidité et la diminution de la température activent les bactéries aérobies qui ont survécus à la température élevée durant la phase 2, mais pas pour longtemps en raison de l'oxygène qui sera graduellement épuisé. Quand l'environnement du conteneur devient pauvre en oxygène et saturé en eau, les bactéries réductrices de sulfate (BRS) sont activées. Ces bactéries oxydent les nutriments organiques via les sulfates qui deviennent récepteurs d'électron en se transformant en sulfites. La présence du carbone organique et l'eau dans la bentonite, fait que la BRS se développe mieux dans la bentonite. Cependant, plusieurs facteurs se combinent pour faire de la bentonite saturée un environnement inhospitalier pour le développement de BRS : la faible dimension des pores de la bentonite, faible activité de l'eau qui limite la disponibilité des nutriments et le gonflement de la bentonite compactée. L'oxydation des composées organiques par la BRS produit H₂S qui réagit avec le fer selon la réaction suivante [6, 57]:



1.8.2.5. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte (CSC) se caractérise par l'apparition d'une fissuration surfacique souvent multiple. Dans le cas des conteneurs l'apparition de CSC est due principalement à la composition chimique des eaux souterraine qui favorise la corrosion localisée et au dégagement de l'hydrogène durant la phase 4 [58].

1.8.2.5.1. Effet de l'environnement chimiques

La présence des inclusions sur les matériaux, constitue des points privilégiés d'initiation de corrosion. La multiplication de ces points et la composition chimique de l'environnement rend le matériau sensible à la CSC. Une solution alcaline concentrée en carbonate-bicarbonate pour une température supérieure à 200°C, favorise la CSC. Dans le cas de sulfite d'hydrogène une pression supérieure à $3 \cdot 10^{-4}$ MPa favorise la CSC. La présence du H₂S même à faible quantité en solution affecte la stabilité du film passif et la vitesse d'adsorption de l'hydrogène pendant la phase 4.

Des études menées sur des pipelines enfouis et en présence (HCO₃⁻/CO₃²⁻), montrent que la CSC apparaît dans deux situations :

- pH 9,5-11,5 et la concentration (HCO₃⁻/CO₃²⁻) entre 0,1 et 1M,
- pH 5,5-7,5 et la concentration de (HCO₃⁻/H₂CO₃) est supérieure à 0,1M [6].

La présence des carbonates et des bicarbonates à partir de la phase 2 du stockage en contact avec le conteneur et la variation du potentiel en circuit ouvert favorise la CSC sans la présence de charge cyclique [59].

1.8.2.4.2. Effet d'hydrogène

La fragilisation par l'hydrogène est un phénomène qui provoque la fissuration des métaux. L'hydrogène fragilise le métal selon plusieurs mécanismes [60]:

- Pression importante d'hydrogène dans les cavités du matériau;
- Affaiblissement des liaisons entre les atomes provoquant une diminution de la plasticité, ou son augmentation
- Formation de phases fragiles, comme des hydrures ou de la martensite (l'hydrogène jouant le rôle du carbone).

Lors de la phase 4, la présence des protons H⁺ et la réduction de l'eau conduit à la formation d'hydrogène qui sera adsorbé sur la surface du conteneur. La génération d'hydrogène est lente et la vitesse de corrosion extrêmement faible. En effet l'adsorption de faible quantité d'hydrogène sur une surface métallique, comme c'est le cas des conteneurs n'a pas été étudié [6, 60].

1.8.3. Effet de radiation sur le processus de corrosion

L'irradiation émise par les déchets radioactifs à travers le conteneur de confinement est absorbée par les matériaux utilisés : aciers et bentonite. Cette énergie absorbée peut être quantifiée comme étant une dose absorbée exprimée en Gy (J/Kg).

Les rayonnements ionisants interagissent de différentes façons avec les matériaux. Dans le cas des rayonnements α , β et γ , l'énergie du rayonnement sera absorbée par les électrons des matériaux, ce qui provoque une excitation et une ionisation qui entraînent un changement chimique permanent.

Les rayonnements émis n'interagissent pas seulement avec les matériaux de structures mais aussi avec l'eau qui se trouve à la surface du conteneur. L'interaction du rayonnement avec l'eau déclenche la réaction de la radiolyse de l'eau. L'eau irradiée subit une défragmentation qui donne naissance à des radicaux libres et des espèces ioniques, exemple : $\text{HO}^\bullet, \text{H}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet, \text{H}^+, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ [61]. Ces espèces présentent une réactivité chimique significative ce qui engendre une modification des réactions d'interface. En présence des produits de la radiolyse de l'eau, l'environnement du stockage ne sera plus un milieu réducteur en raison de la présence des produits oxydants ($\text{HO}^\bullet, \text{O}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet, \text{O}_2^\bullet, \text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_2$) et des produits réducteurs ($\text{H}^\bullet, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}_2$) [62]. Ce changement provoque une augmentation de la vitesse de dégradation des matériaux métalliques. Ajoutant à cela, les espèces inorganiques $\text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$ et les cations $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Si}^{4+}$ qui interagissent avec les produits de la radiolyse de l'eau ce qui modifie d'avantage les propriétés et le comportement de l'ensemble du système de confinement [63].

La bentonite reçoit la même dose du rayonnement que les aciers lors désintégration des radionucléides. D'après la bibliographie cette dose ne dépasse pas 200 KGy [64]. Pour les montmorillonites contenues dans les bentonites, le rapport entre Fe(II) et Fe(III) reflète le pouvoir réducteur de la bentonite. Une étude récente de l'effet de l'irradiation sur les propriétés de l'argile dans un milieu anaérobie et en présence de H_2O_2 , montre que la réactivité de la montmorillonite augmente envers H_2O_2 , et la concentration de Fe(II) augmente jusqu'à une dose d'irradiation de 6,5 KGy [64]. Au delà de cette dose la concentration en Fe(II) reste

constante. Ce comportement de la bentonite envers H_2O_2 parvient à protéger l'acier dans les conditions de stockage profond [64].

1.9. Les inhibiteurs de corrosion

De nombreux inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour protéger les métaux. L'utilisation judicieuse des inhibiteurs de corrosion peut réduire efficacement les différentes formes de corrosion [65].

Selon la National Association of Corrosion Engineers (NACE): "Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, peut ralentir ou stopper le processus de corrosion du métal."

Une multitude de réactifs chimiques peuvent être considérés et utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Le choix d'un inhibiteur doit tenir compte d'un ensemble de facteurs tels que: l'efficacité; la stabilité; la toxicité ou encore le coût.

Un inhibiteur intervient sur les réactions électrochimiques qui apparaissent lors du processus de corrosion. Dans le cas par exemple du fer, il retarde ou bloque une des réactions précédentes de (1.1) jusqu'à (1.13). Les inhibiteurs qui retardent les réactions cathodiques (1.2) et (1.4) sont dits "inhibiteurs cathodiques". Ceux qui s'opposent aux réactions anodiques sont dits "inhibiteurs anodiques". Il existe également des inhibiteurs dits "mixtes" qui regroupent les deux aspects précédents.

Les molécules de l'inhibiteur peuvent être de différentes natures: organiques ou inorganiques. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière et contiennent des groupes carbone-carbone (C-C) dans leurs molécules. Ils comportent tout au moins un hétéroatome, possédant une forte densité électronique, qui est le centre actif de la molécule. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont : le radical amine (-NH₂), le radical mercapto (-SH), le radical hydroxyle (-OH), et le radical carboxyle (-COOH) [34].

Les inhibiteurs inorganiques comprennent les sels cristallins, comme les chromates de sodium, les silicates de sodium et les phosphates de sodium, qui se dissocient dans l'eau formant des cations et des anions. Les anions négatifs de forme XO_4^{n-} qui affectent les réactions anodiques, sont appelées des inhibiteurs

inorganiques anioniques [66]. Parmi les inhibiteurs inorganiques utilisés dans la lutte contre la corrosion localisée, nous pouvons citer les chromates; molybdates; tungstates; silicates et phosphates, etc. Les chromates ont été utilisés durant de longues décennies en raison de leur indiscutable efficacité. Leur emploi est cependant en constante réduction dans le monde, en raison des risques qu'ils engendrent pour la santé humaine [67]. Leur rejet dans la nature est interdit en raison du risque à contaminer les nappes d'eau souterraines. Les tungstates et les molybdates sont considérés comme une alternative envisageable aux chromates. Les études qui se sont intéressées à eux n'ont réellement débuté qu'après le bannissement des chromates. Il leur est conféré une efficacité moindre en raison du faible caractère oxydant de ces oxyanions. C'est pour cette raison qu'il leur est associé un oxydant: soit de l'oxygène, soit un autre agent oxydant tel l'iodate [68, 69].

1.9.1. Les tungstates et les molybdates

Les tungstates et les molybdates appartiennent à la famille polyoxométallate, Les (POMs) sont des clusters (agrégats) d'oxydes de métaux de transition tels que : Mo, W, Cr, V, Nb, Ta,... Avec des structures assez délicates et variées. Ces composés inorganiques sont largement exploités dans les champs de la chimie structurale, de la biologie, de la catalyse et en général de la science des matériaux [70]. De nombreux travaux leur ont été consacrés dans le domaine de l'inhibition de la corrosion [71]. L'intérêt est basé sur la similitude de ces agents chimiques avec les chromates [72]. Cependant les tungstates et les molybdates ne sont pas considérés comme toxiques [73].

Leurs caractères chimiques peuvent être expliqués par le diagramme de Pourbaix (figure1 .12). Sur ces diagrammes il n'est tenu compte que de certaines réactions chimiques qui n'expliquent pas l'augmentation du pH observée lors de la dissolution des sels de ces oxyanions.

Pour expliquer cette augmentation, il convient de considérer les réactions (1.19), (1.20) et (1.21) [74].



De ces réactions, on peut constater que la présence de protons conduits à la formation de HWO_4^- lequel se met en équilibre avec l'ion WO_4^{2-} et ce dernier consomme également des protons pour donner lieu à H_2WO_4 . Toutes ces réactions consomment des protons et font augmenter le pH. Cette élévation du pH peut également s'expliquer par des phénomènes de polymérisation qui conduisent à la formation de $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ tel que cela a été proposé par Guo [75].

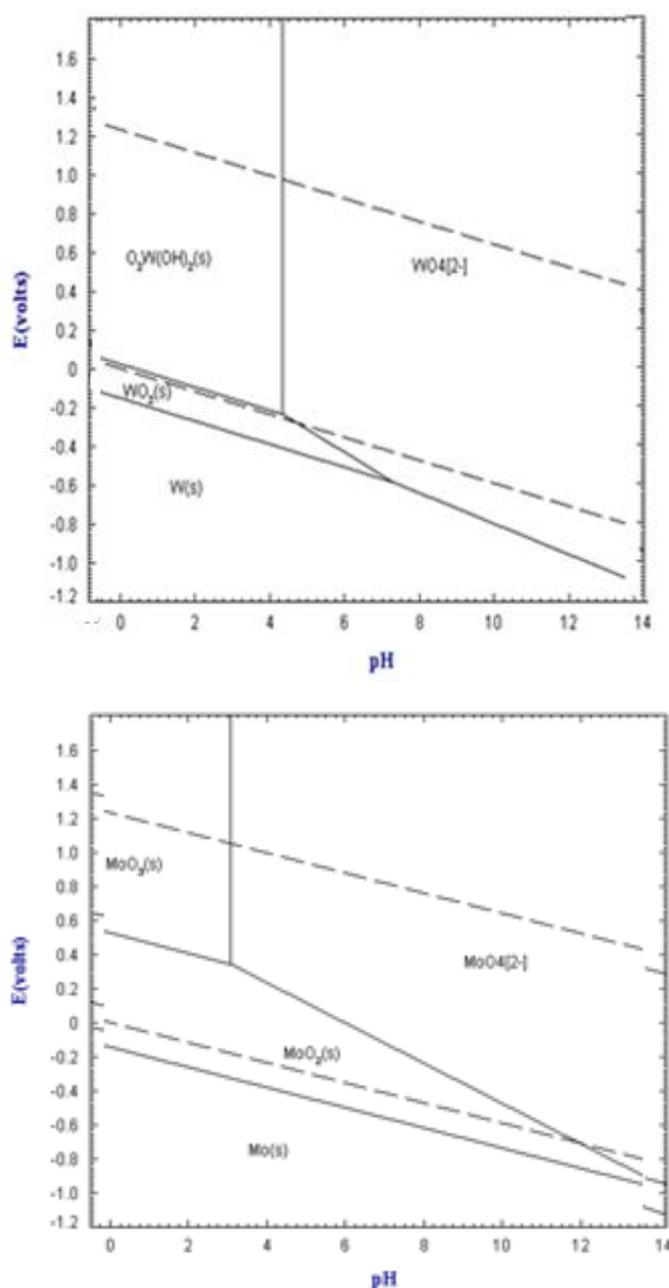
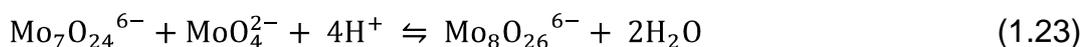


Figure 1. 12 : Diagramme de Pourbaix du molybdène et de tungstène [35].

Les molybdates MoO_4^{2-} sont des entités chimiques qui présentent beaucoup de similitudes avec les tungstates WO_4^{2-} . Ils ont notamment la capacité de se

polymériser selon le pH de l'environnement comme cela a été proposé par Vukasovich [76]:



1.9.2. Les carbonates et les bicarbonates

Les carbonates est un terme qui regroupe généralement les composés contenant l'ion carbonate CO_3^{2-} . Lorsque cet ion est lié à un atome métallique, on parle de carbonate inorganique. Différents carbonates inorganiques existent dans la nature : la calcite (CaCO_3), la magnésite (MgCO_3), la sidérite (FeCO_3), la smithsonite (ZnCO_3) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3).

Les carbonates commercialisés se présentent sous forme d'une poudre blanche, cristalline, inodore et non toxique. Les carbonates des métaux alcalins se dissolvent facilement dans l'eau. Ils se décomposent sous l'action de la chaleur. Le carbonate de sodium Na_2CO_3 et le bicarbonate ou hydrogénocarbonates NaHCO_3 de sodium sont des substances qui ne peuvent pas être oxydées ou biodégradées par les microorganismes. [77].

Le carbonate de sodium est un exemple de base polyfonctionnelle. L'ion carbonate est la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate. Ce dernier assure les équilibres suivants [78]:



Les constantes d'acidité pK_a pour le premier et le deuxième équilibre valent respectivement : 6,35 et 10,33.

Lorsque le CO_2 se dissout dans l'eau, il réagit partiellement pour former le H_2CO_3 (~ 0,1%). Le reste du gaz demeure sous forme de CO_2 (aq.) [77]. Le CO_2 est l'espèce prédominante à un pH inférieur à 6,35. Tandis que le HCO_3^- est l'espèce principale dans la gamme de pH [6,35 - 10,33]. Aux pH supérieurs c'est le CO_3^{2-} qui devient l'espèce majoritaire. La (figure 1. 13) illustre les proportions des espèces carboniques rencontrées en fonction du pH à 20 °C.

Le film passif formé en présence des carbonates protégerait les métaux contre la corrosion par la formation d'une barrière entre la surface et l'environnement agressif. La formation du film passif dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration de l'inhibiteur, la température, le pH et la vitesse de précipitation d'après Li [80].

La sidérite FeCO_3 peut former un film protecteur de l'acier dans une solution de bicarbonate selon la réaction ci-dessous [81]. Cette réaction dépend du pH et de la concentration du HCO_3^- .



En présence de carbonates le même phénomène de précipitation de la sidérite est observé tel que montré dans la réaction ci-dessous [82].



Lorsque les concentrations des ions Fe^{2+} et des carbonates dépassent un seuil, le FeCO_3 se dépose sur la surface de l'acier [81]. Lorsque le potentiel devient plus anodique, le FeCO_3 peut s'oxyder en Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . En addition, il a été prouvé que la microstructure d'un acier influe sur la morphologie, la porosité et l'homogénéité des films de sidérite formés durant la corrosion [81].

Comme nous l'avons vu précédemment le phénomène de corrosion fait intervenir un ensemble de paramètres : des facteurs liés au matériau, d'autres à son environnement ainsi que des paramètres liés aux conditions d'asservissement. Dans le domaine de la corrosion localisée, la prévision du comportement du matériau est délicate dans la mesure où le nombre de paramètres qui interviennent est important. L'indicateur de performance comme nous allons le voir est souvent le potentiel de piqûration. Hormis quelques relations empiriques simplistes proposées dans la bibliographie, il n'existe pas de relations théoriques formelles qui puissent intégrer tous les paramètres influents. Par ailleurs, nous constatons expérimentalement que la performance des matériaux dans des conditions corrosives est à peu près reproductible. Il existe, donc, indéniablement une relation qui lie la performance aux conditions expérimentales.

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

Dans le présent chapitre nous détaillons les procédures expérimentales utilisées lors de la caractérisation des deux bentonites brutes et traitées, ainsi que les procédures de traitement de ces dernières. Nous présentons aussi, le montage électrochimique proposé et les techniques électrochimiques utilisées.

2.1. Caractérisation et traitement des bentonites

2.1.1. Origine géologique des bentonites

Dans la présente étude nous nous sommes intéressés à deux bentonites de l'ouest algérien. Ces deux matériaux sont extraits à partir des plus importants gisements de bentonite en Algérie à savoir le gisement de Maghnia et celui de Mostaganem. Ces gisements sont exploités par l'Entreprise nationale des produits miniers non-ferreux ENOF. Ces matériaux sont largement utilisés dans l'industrie pétrolière, cosmétique et même comme matériaux de construction. Les réserves de ces deux gisements sont estimées à un million de tonnes pour le gisement de Maghnia et de deux millions de tonnes pour le gisement de Mostaganem. La capacité de production pour les deux gisements a atteint 26 300 tonnes en 2012 [83].

La bentonite de Mostaganem extraite de la région de M'Zila est désignée dans ce qui suit par Mos. Cette bentonite est d'origine volcanique qui remonte à l'âge miocène [84]. L'autre bentonite extraite du gisement de Hammam Boughrara dans la région de Maghnia, s'est formée lors de l'époque de la séquence marine

tertiaire suite l'altération hydrothermique de la rhyolite [85]. Ce matériau sera désigné ci-dessous par Mag.

2.1.2. Traitement chimique des bentonites

2.1.2.1. Traitement chimique des bentonites par les solution NaCl, CaCl₂ et KCl

Pour étudier l'effet des cations compensateurs sur les propriétés des bentonites nous avons utilisé trois cations compensateurs Na⁺, Ca²⁺ et K⁺. Le traitement des bentonites à été effectué selon le protocole suivant:

- 1- Préparation d'une suspension argileuse de chaque bentonite dans des solutions de NaCl, CaCl₂ et KCl séparément avec une concentration de 0,5 M, la concentration de la suspension argileuse est de 50 g/l,
- 2- Agitation des suspensions argileuses pendant 8 heures à l'aide d'une hélice d'agitation,
- 3- Siphonage (séparation du surnageant) de la suspension pendant une journée dans une éprouvette de 1litre,
- 5- Répétition trois fois des étapes 1-2 et 3 sur le précipité,
- 6- Rinçage 5 à 8 fois de la bentonite précipitée avec une eau deionisée (conductivité 1μS/cm, pH=6,5) sous agitation, suivi par un siphonage jusqu'à ce que le test aux chlorures par AgNO₃ soit négatif,
- 7- Séchage du précipité dans une étuve à une température qui ne dépasse pas 70°C,
- 8- Broyage et tamisage de l'argile à l'aide d'un tamis de 200 mesh.

Dans le reste du travail nous avons utilisé des abréviations des bentonites traitées, exemple Mos-Na veut dire un échantillon de la bentonite de Mos traitée au sodium, Mag-K veut dire la bentonite de Mag traitée au potassium.

2.1.2.2. Traitement chimique des bentonites par FeCl₃

Les deux bentonites Mos et Mag ont fait l'objet d'un traitement par les ions ferriques. Le contact des ions ferriques avec les deux bentonites a été réalisé dans un milieu aqueux pour différentes concentrations de FeCl₃ : 0,01, 0,1, 0,3 et 0,7 M. le protocole comporte les étapes suivantes:

- 1- Préparation d'une suspension argileuse des deux bentonites dans les solutions de FeCl_3 citée précédemment, la concentration de la suspension argileuse est de 50 g/l,
- 2- Agitation de la suspension argileuse pendant 8 heures à l'aide d'une hélice d'agitation,
- 3- Siphonage (séparation du surnageant) de la suspension pendant une journée dans une éprouvette de 1 litre,
- 4- Répétition trois fois des étapes 1-2 et 3 sur le précipité,
- 5- Rinçage de 5 à 8 fois de la bentonite précipitée avec une eau déionisée (conductivité $1\mu\text{S}/\text{cm}$, $\text{pH}=6,5$) sous agitation, suivi par un siphonage jusqu'à ce que le test aux chlorures par AgNO_3 soit négatif,
- 6- Séchage du précipité dans une étuve à une température qui ne dépasse pas 70°C ,
- 7- Broyage et tamisage de l'argile à l'aide d'un tamis de 200 mesh.

Dans le texte nous avons utilisé des abréviations pour les bentonites traitées aux ions ferriques, exemple Mos-Fe 0,01 veut dire un échantillon de la bentonite de Mos traitée par une solution de FeCl_3 0,01M, Mag-Fe 0,3 veut dire une bentonite de Mag traitée par une solution de FeCl_3 0,3M.

2.1.3. Traitement chimique des bentonites par les inhibiteurs de corrosion

Pour étudier l'effet des bentonites traitées par des inhibiteurs de corrosion sur le processus de corrosion de l'acier au carbone, nous avons choisi les inhibiteurs : Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 , NaHCO_3 et Na_2CO_3 . Ce traitement à été réalisé suivant les étapes suivantes:

- 1- Préparation d'une suspension argileuse des deux bentonites pour chaque inhibiteur avec une concentration de 0,5 M, la concentration de la suspension argileuse est de 50g/l,
- 2- Agitation de la suspension argileuse pendant 8 heures à l'aide d'une hélice d'agitation,
- 3- Siphonage (séparation du surnagent) de la suspension pendant une journée dans une éprouvette de 1 litre,
- 4- Répétition trois fois des étapes 1-2 et 3 sur le précipité,

5- Siphonage (séparation du surnageant) de la suspension pendant une journée dans une éprouvette de 1 litre,

6- Séchage du précipité dans une étuve à une température qui ne dépasse pas 70°C,

7- Broyage et tamisage de l'argile à l'aide d'un tamis de 200 mesh.

Dans le texte ci-dessous nous avons utilisé des abréviations pour les bentonites traitées aux inhibiteurs, exemple Mos-CO₃ veut dire un échantillon de la bentonite de Mos traitée par les carbonates de sodium, Mag-WO₄ veut dire la bentonite de Mag traitée par les tungstates de sodium.

2.1.4. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'analyse des bentonites par diffraction des rayons X a été utilisée afin de caractériser les phases cristallines présentes dans les deux matériaux argileux. L'analyse par DRX a été réalisée au Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB). L'équipement utilisé est un diffractomètre automatique de marque Philips type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) fonctionnant à une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. L'enregistrement des spectres se fait dans une plage d'angle 2θ comprise entre 2 et 80 °. Le pas de mesure (2θ) est de 0,04° avec un temps d'accumulation d'une seconde par pas. Le traitement des diffractogrammes et la détermination des distances basales sont effectués par le logiciel X'Pert HighScore Plus version 2.1(2004) édité par PANalytical. Les échantillons sont analysés sous forme de poudres séchées et broyées à 200 mesh.

2.1.5. Analyse chimique par la fluorescence X (WDXRF)

Les bentonites brutes et traitées ont fait l'objet d'une analyse chimique élémentaire non destructive en utilisant la technique de fluorescence X à dispersion de longueurs d'ondes (WDXRF) du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger. Cette technique permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide, en éléments majeurs et en traces avec une précision de 1µg/g. L'équipement utilisé est un spectromètre séquentiel à dispersion de longueurs d'ondes (MAGIXpro), avec un tube à fenêtre frontale (anode Rh). L'instrument est piloté par un micro-ordinateur qui supporte

également le logiciel d'analyse. Les échantillons sont analysés sous forme de poudres séchées et broyées à 200 mesh.

2.1.6. Analyse chimique par activation neutronique

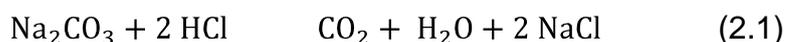
L'analyse par activation neutronique (AAN), permet de quantifier et de qualifier plusieurs éléments majeurs et mineurs dans des échantillons liquides ou solides. Cette technique consiste à bombarder une substance par des neutrons pour la rendre radioactive, et ensuite identifier les isotopes radioactifs par leurs rayons gamma émis par les différents éléments.

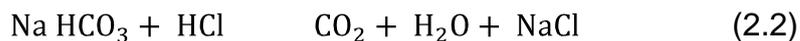
Pour l'analyse des échantillons de bentonite par activation neutronique les échantillons doivent avoir la même granulométrie. Pour chaque type d'échantillons on prépare trois exemplaires, le poids de chacun ne dépasse pas 150 mg. Ensuite les échantillons sont emballés dans un papier en aluminium de haute pureté conçu spécialement pour l'irradiation. Ces échantillons sont placés dans une capsule en aluminium avec des échantillons de référence certifiés par l'agence internationale de l'énergie atomique RM-AIEA-soil7.

La capsule contenant les échantillons préparés est introduite dans un canal expérimental du réacteur Es-Salam pour une irradiation de 4 heures dans un flux neutronique $\Phi_{th} = 4,7 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$. Après un temps de refroidissement de 4 jours, les échantillons irradiés sont transférés dans des capsules en polyéthylène propres pour des mesures par spectrométrie gamma. Le rayonnement émis par chaque échantillon irradié est mesuré par le détecteur Ge(HP) pendant 5400 secondes à l'aide du logiciel Génie 2k de Canberra. L'ensemble des spectres collectés ont été traités par le logiciel HyperLab 2008.

2.1.7. Analyse des carbonates et des bicarbonates

Pour l'analyse des taux des carbonates et des bicarbonates contenus dans les deux matériaux traités avec ces deux anions, nous avons utilisé la méthode acidimétrie publié par ASTM (American Society of Testing Materiels) D 4373 – 02. Cette méthode consiste à attaquer les carbonates et les bicarbonates contenus dans les échantillons par l'acide chlorhydrique afin de mesurer le volume de CO₂ libéré selon les équations suivantes :





La mesure du volume libéré de CO_2 , est obtenue par le calcimètre de Bernard (figure 2. 4).

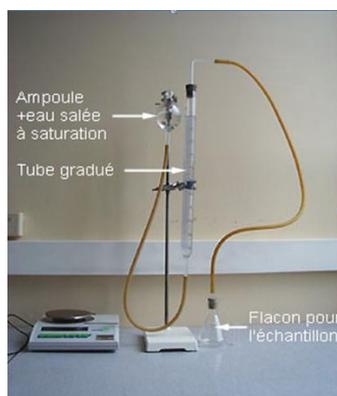


Figure 2. 1 : Calcimètre de Bernard.

Le mode opératoire de cette méthode se déroule comme suit :

- 1- Sécher les échantillons à analyser à 105°C pendant 24 heures, et s'assurer de la granulométrie qui ne doit pas dépasser 200 mesh,
- 2- Préparer une solution saturée de NaCl ,
- 3- Peser 1g des échantillons broyés,
- 4- Remplir au même niveau la solution saturée en NaCl du tube gradué et de l'ampoule du calcimètre et noter la division qui correspond au volume V_1 sur le tube gradué,
- 5- Introduire les échantillons pesés séparément dans l'erlenmeyer,
- 6- Introduire dans l'erlenmeyer 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1N,
- 7- boucher l'erlenmeyer avec un bouchon relié au tube gradué de calcimètre de Bernard,
- 8- agiter de temps en temps l'erlenmeyer pour activer la réaction,
- 9- A la fin de l'effervescence, noter la division correspond au V_2 sur le tube gradué,
- 10- Le volume de CO_2 dégagé est la différence des volumes $V_2 - V_1$.

Avant de placer les échantillons nous avons mesuré la quantité de CO_2 dégagé par 0,5 g de Na_2CO_3 et NaHCO_3 qui sert comme étant une référence pour le calcul de la quantité des Na_2CO_3 et NaHCO_3 dans les bentonites traitées.

2.1.8. Détermination de la capacité d'échange cationique et la surface spécifique

La capacité d'échange cationique (CEC) exprime le pouvoir d'échange cationique de l'argile avec son environnement aqueux. Dans la littérature, plusieurs méthodes sont préconisées, ces méthodes sont basées sur le principe de chargement de l'argile par des cations qui sont échangés par d'autres cations, la mesure de la concentration des cations échangés rapportée à la masse de la matrice argileuse décrit la CEC. Lors du présent travail nous avons utilisés la méthode du bleu de méthylène pour la détermination de la capacité d'échange cationique et la surface spécifique du matériau [86, 87].

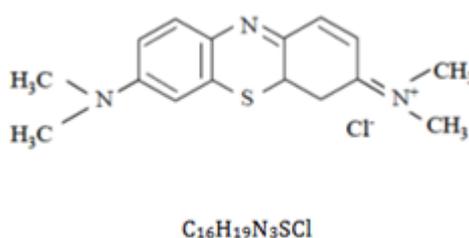
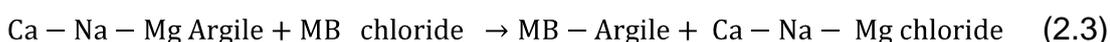


Figure 2. 2 : Structure chimique du bleu de méthylène.

La molécule du bleu de méthylène est une molécule organique basique en combinaison avec un acide (figure 2.2), elle remplace les cations contenus dans l'argile d'une manière irréversible comme l'indique la réaction :



La mesure de la CEC et SS en même temps à été obtenue suivant les étapes ci-dessous [85] :

- 1- Préparation d'une solution de MB de concentration 5 g/l avec une eau déionisée,
- 2- Préparation d'une suspension argileuse de 1g dans 50ml d'eau déionisée, l'argile est ajoutée en petite quantité dans la solution afin d'éviter la formation des agglomérations tout en gardant une agitation de 700 tr/min,
- 3- Ajout de 1ml de MB à la suspension argileuse toutes les 5 min,
- 4- Prélèvement d'une goutte de la suspension à l'aide d'une baguette en verre que l'on pose sur un papier filtre avant chaque ajout de BM,
- 5- La manipulation est achevée suite à l'apparition d'un anneau bleu entourant la suspension argileuse.

On note le volume total de BM puis on calcule la CEC et SS par les équations :

$$CEC = \text{volume MB ajouté} \times \frac{\text{masse MB}}{319.87} \times \frac{1000}{\text{volume MB préparé}} \times \frac{100}{\text{masse d'argile(g)}} \times \frac{\text{méq}}{100g} \quad (2.4)$$

$$SAA = \frac{1}{319.87} \times \frac{1}{200} \times \text{volume MB ajouté} \times A_V A_{MB} \times \frac{1}{\text{masse d'argile}} \quad (2.5)$$

Avec :

A_V : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$),

A_{MB} : surface d'une molécule de MB (130 \AA^2)

2.1.9. Indice de gonflement

Cette propriété a été déterminé à l'aide du protocole récemment publié par ASTM D 5890-02 adapté particulièrement pour la mesure de l'indice de gonflement des bentonites.

L'expérience consiste à peser 2 g de bentonite broyée et tamisée à 200 mesh, ensuite dispersée dans 100 ml d'eau déionisée par un incrément de 0,1 g. Cette suspension est versée rapidement dans une éprouvette de 100 ml. Après 24 heures on note la hauteur de l'argile dans l'éprouvette en (ml). L'indice de gonflement sera exprimé en ml/2g [88].

Afin de connaître la relation qui existe entre la capacité de gonflement des bentonites et la salinité de la solution, nous avons varié la concentration de la solution électrolytique dans laquelle la bentonite est dispersée.

2.1.10. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de mesurer la variation du flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule vide servant de référence. Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements d'état ou transition (exothermique ou endothermique) de l'échantillon, lorsqu'il est soumis à un cycle de température.

Dans nos travaux, nous avons utilisé cette technique afin de déterminer l'influence des différents traitements effectués sur les phénomènes de déshydratation et de déshydroxylation des bentonites. Pour cela, nous avons utilisé un calorimètre SETARAM Système Evolution 1500 du centre de recherche nucléaire de Birine. La masse de l'échantillon dans la capsule est de 10 milligrammes. Les capsules

sont soumises à un flux d'argon à $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ afin d'éviter tout processus de dégradation facilitée par la présence d'oxygène. Les balayages sont effectués de 25°C à 800°C à une vitesse de $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.1.11. Cinétique d'hydratation

L'étude de la cinétique d'hydratation a englobé non seulement l'influence de la nature des cations interfoliaires mais aussi l'effet de la pression du compactage. Pour cela, il nous a fallu préparer des échantillons de bentonites compactées à partir de la poudre (le compactage unidimensionnel), La poudre de bentonite est versée dans un moule de compactage en métal posée sur un disque de drainage (figure 2. 3).

Les pressions de compactage choisies sont : 1, 3, 5, 8 et 10 tonnes pour chaque type de bentonites brutes et traitées. La dimension des échantillons est d'environ 13 mm de diamètre avec une épaisseur de 1 mm.



Figure 2. 3 : Les modules utilisés pour le compactage unidimensionnel de la bentonite.

Après les avoir pesés, les échantillons sont placés dans des enceintes étanches en contact avec la pression saturante de l'eau à 25°C (figure 2. 4). Pour chaque type de bentonites, nous avons noté la quantité d'eau de départ à travers les mesures du pourcentage d'humidité. Les prélèvements des poids sont effectués chaque 3 jours.

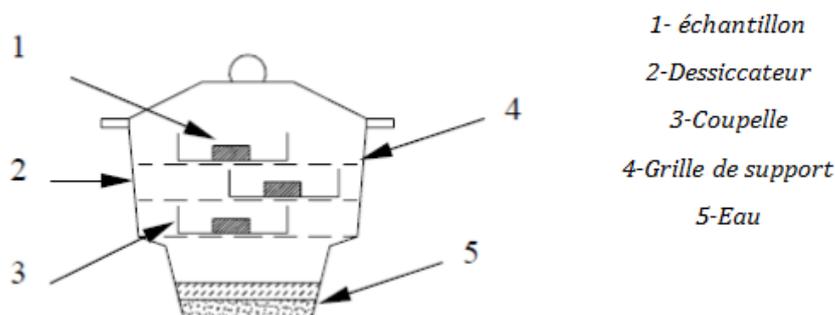


Figure 2. 4 : Enceintes des échantillons.

2.2. Etudes électrochimiques

Dans cette partie du chapitre nous décrivons les procédures et les montages électrochimiques utilisés.

2.2.1. Nature de l'acier au carbone et préparation de l'électrode de travail

L'acier utilisé est un acier au carbone faiblement allié à 0,18% de carbone. L'analyse chimique a été réalisée par fluorescence X au complexe sidérurgique d'El Hadjar (tableau 2.1). Selon cette composition, et sur la base de la norme française AFNOR, la désignation de cet acier serait "NF A 35-551".

Tableau 2. 1 : Composition chimique de l'acier au carbone [89].

Eléments % massique			
C	0,18	Ti	0,003
Mn	0,52	Ni	0,039
Si	0,22	Cu	0,063
P	0,009	Mo	0,015
S	0,008	Sn	0,006
Al	0,007	Fe	Balance

L'électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques, est préparée à partir d'une chute d'acier : (figure 2. 5 (a)). A partir de cette chute nous avons usiné un cylindre de 4 mm de diamètre : (figure 2. 5 (b)). Ensuite le cylindre a subit un traitement thermique à 950°C pendant une demi heure suivi par un refroidissement lent, afin de lui procurer une homogénéité structurale. Un fil électrique est alors soudé sur l'une des bases du cylindre. A la fin, l'échantillon est recouvert d'un vernis qui permet de protéger le contour de l'échantillon des

attaques latérales, une fois que le vernis est séché, l'échantillon est enrobé dans une résine époxy tel qu'il est montré sur la (figure 2. 5 (c)).

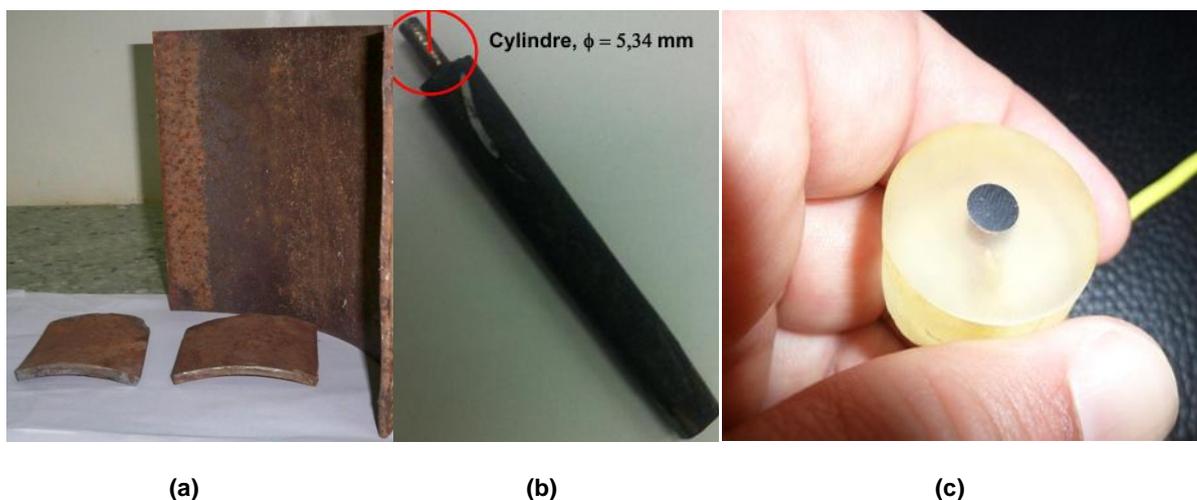


Figure 2. 5 : Les étapes d'élaboration de l'électrode de travail.

La surface de l'acier exposée à la solution est de $0,125 \text{ cm}^2$. Avant chaque expérience, la surface est polie au papier abrasif 800 mesh, ensuite rincée avec l'acétone puis l'eau déionisée.

2.2.2. Présentation de la cellule et de l'équipement électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été menées au moyen d'un montage électrochimique classique à trois électrodes, plongées dans une cellule en verre à double parois d'une capacité de 250 ml, dans laquelle on verse la solution électrolytique à étudier. Cette cellule est reliée à un bain thermostaté qui assure la régulation de la température au sein de la cellule. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ constituée d'un fil de platine plongé dans une solution KCl saturée soit $3,4 \text{ Mol/l}$. La contre électrode est composé d'une feuille de platine de 20 cm^2 . L'électrode de travail est constituée d'un acier au carbone $0,18\% \text{C}$. Cette électrode est positionnée horizontalement au sein de la cellule pour assurer le dépôt du film d'argile sur la surface de l'électrode de travail (figure 2. 6). Avant de déposer le film argileux, l'argile subit un mouillage qui rend l'argile pâteuse facilitant le maintien de ce film sur l'électrode de travail.

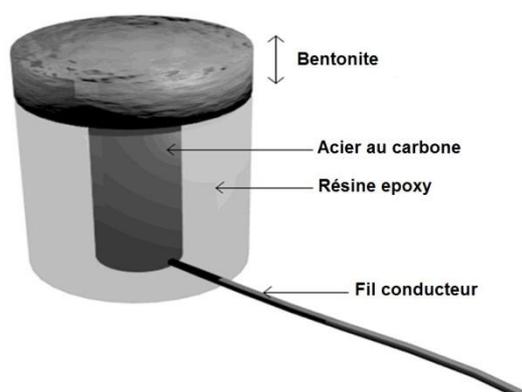


Figure 2. 6 : Electrode de travail dans le système acier/bentonite/solution.

Les expériences électrochimiques ont été menées au moyen d'un potentiostat de marque EG&G modèle Parstat 2273 (figure 2. 7), capable de délivrer des courants stables dans la gamme 40 pA – 2 A. Le potentiostat possède trois sorties pour le contrôle des trois électrodes et une interface de contrôle et d'acquisition de données. Il est piloté par le logiciel "Powersuite", ce potentiostat est doté d'un module d'impédances électrochimiques capable de balayer un domaine de fréquence de 1MHz-10 μ Hz.



Figure 2. 7 : Potentiostat de marque EG&G modèle PARSTAT 2273.

2.2.3. Techniques électrochimiques:

2.3.1. Le potentiel en circuit ouvert

Le contact d'un matériau avec un milieu électrolytique s'accompagne par des réactions d'oxydation et de réduction qui engendrent des courants anodiques et cathodiques. Au cours du temps, un équilibre s'établit conduisant à une annulation du courant global. Cette situation a lieu à un potentiel bien spécifique appelé

potentiel en circuit ouvert E_{corr} . Toutes les réactions électrochimiques susceptibles d'avoir lieu au niveau de l'interface matériau/solution vont s'établir relativement à E_{corr} .

Dans notre travail, nous avons souvent été amené à mesurer E_{corr} pour différentes configurations. Pour obtenir E_{corr} le potentiostat enregistre la différence du potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence chaque minute. A la fin de l'enregistrement les courbes sont exprimées par $E=f(t)$.

2.3.2. Les mesures potentiodynamiques: courbes intensité-potentiel

Les mesures potentiodynamiques consistent à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I . La courbe de polarisation $I = f(E)$ ainsi obtenue est caractéristique des phénomènes électrochimiques qui se déroulent à l'interface de l'électrode de travail et de l'électrolyte. Compte tenu de la géométrie de la surface du matériau et de sa rugosité, on utilise plutôt la densité de courant i pour le tracé des courbes $i = f(E)$. Le domaine de balayage s'étend de -1 V/ECS jusqu'à 1 V/ECS. Ce domaine se situe entre les zones de la réduction et de l'oxydation de l'eau. Le balayage du potentiel est effectué à une vitesse de 1 mV/s. En effet, la vitesse de balayage doit être faible pour que la réponse du système puisse être considérée stationnaire et que les conditions soient proches de la réversibilité thermodynamique. Il est possible de constater que plus la vitesse de balayage est faible plus les voltamogrammes sont reproductibles. Les résultats des courbes potentiodynamiques ont été exprimés par $i = f(E)$ et $E = f(\log i)$.

2.3.3. La Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer un potentiel à l'électrode et suivre l'évolution du courant en fonction du temps. Dans notre travail, nous avons surtout appliqué la chronoampérométrie avec les impédances électrochimiques. L'électrode est polarisée 30 minutes à un potentiel donné avant que l'on ajoute des perturbations alternatives et mesurer l'impédance globale.

2.3.4. Les impédances électrochimiques

Lorsqu'on est face à des processus électrochimiques complexes, les courbes de polarisation n'interprètent pas réellement les mécanismes réactionnels, car le processus électrochimique est régi par la réaction la plus lente. Les impédances électrochimiques apportent des éléments d'information concernant ces processus en séparant les phénomènes selon les gammes de fréquences imposées.

Le principe des impédances électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non-linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques impose d'utiliser un signal de perturbation de faible amplitude afin de s'assurer qu'on travaille dans un domaine linéaire [89].

Cette technique permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique schématisée dans la (figure 2. 8) en fonction de la fréquence. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences où ils sont exprimés par le transfert de charge, appelé activation pure, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences entre l'interface et l'électrolyte [90].

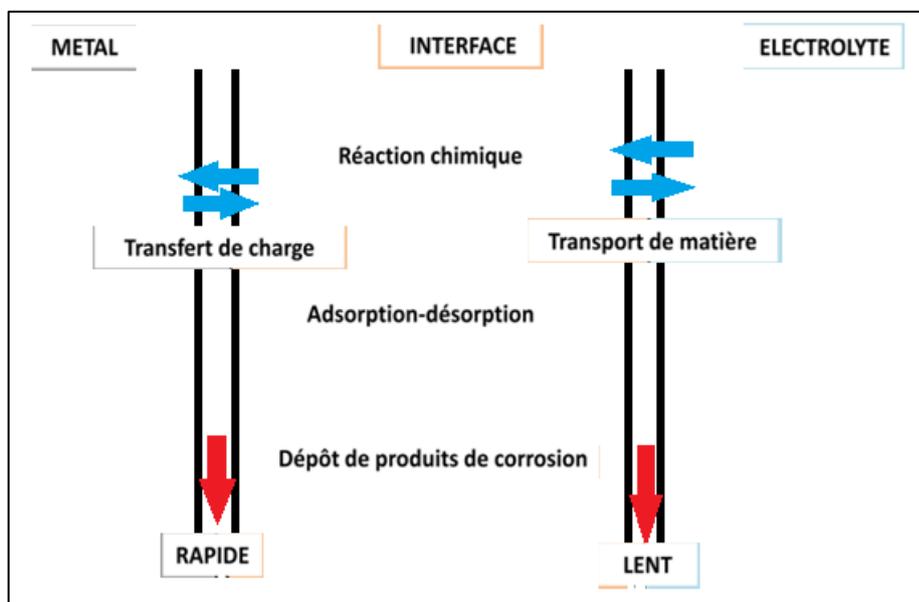


Figure 2. 8 : Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte. La technique d'impédances électrochimiques consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel $\Delta E(t)$ en fonction de la fréquence f . L'étude des systèmes électrochimiques en

régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0) (figure 2. 9), que l'on suppose quasi-stationnaire, en utilisant des signaux de faibles amplitudes pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et ceci pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution considérable du système :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin \omega t \quad (2.6)$$

Avec :

- E_0 : la tension stationnaire de la cellule (V),
- ω : la pulsation en rad.s^{-1} ($= 2\pi f$),
- ΔE : l'amplitude de la variation de la tension (mV).

L'intensité du courant généré varie d'une manière sinusoïdale avec le temps, et présente un déphasage φ par rapport à la variation de tension imposée :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad (2.7)$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée (90):

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z|e^{j\varphi} \quad (2.8)$$

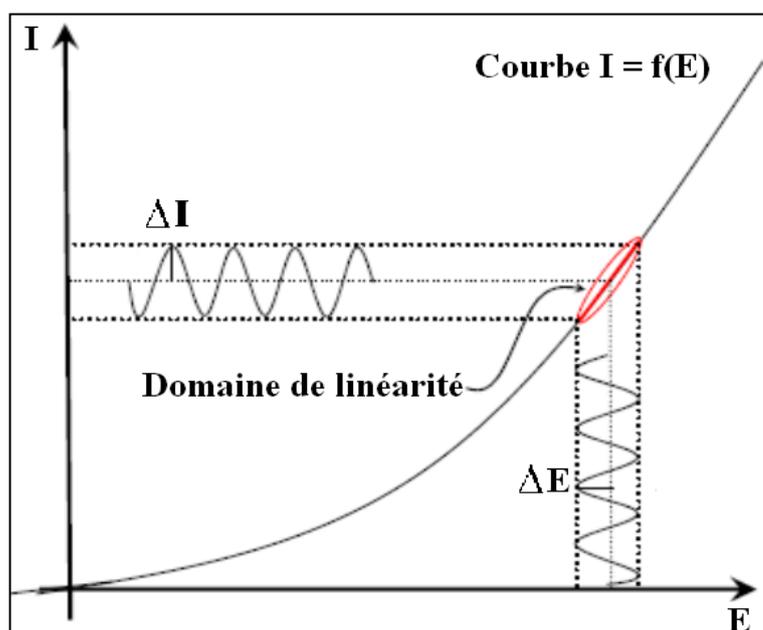


Figure 2. 9 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire [91].

C'est suivant les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist ou bien par le diagramme de Bode qu'on peut déduire les mécanismes électrochimiques qui peuvent avoir lieu. Lorsque ces processus intervenant à l'interface acier/électrolyte ne sont pas trop complexes, nous pouvons les simuler par un circuit électrique équivalent CEE, qui permet de modéliser les processus et d'obtenir les paramètres électrochimiques.

La plupart des modèles qui décrivent l'interface électrode/électrolyte considèrent que le courant faradaïque I_F et le courant de charge de la double couche I_C peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit : $I = I_F + I_C$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et il peut être modélisé par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure 2.10).

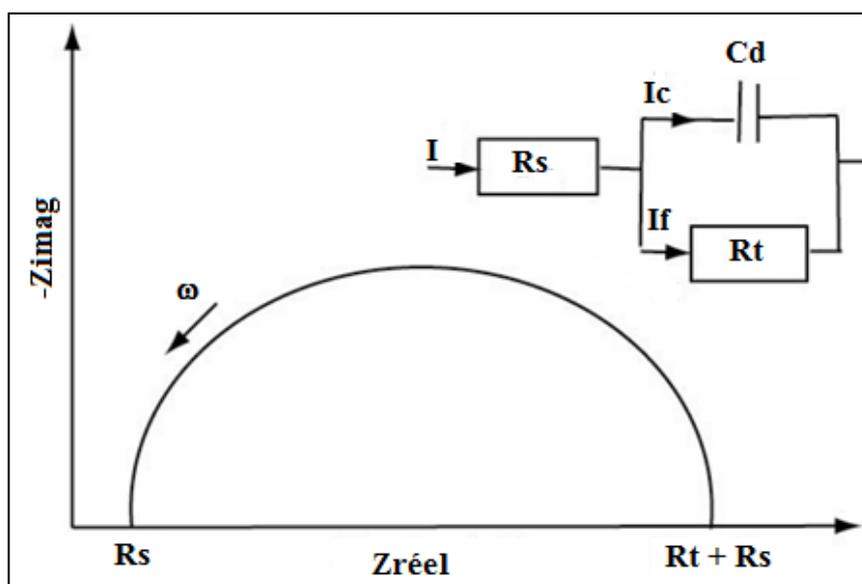


Figure 2. 10 : Diagramme de Nyquist représentant un processus de transfert de charge et son circuit équivalent d'après Muller [92].

La résistance R_s du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte. Dans un milieu d'étude, la concentration ionique doit être suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte. Dans ces conditions R_s devrait être faible. Elle peut être déduite du diagramme de Nyquist. Elle correspond à l'impédance totale du système lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$).

Le phénomène de charge de l'interface électrode/électrolyte provoque l'apparition d'un courant capacitif I_c qui traverse d'après le schéma la capacité C_d , et le courant faradaïque I_f qui traverse la résistance R_t . Cette résistance appelée résistance de transfert de charge correspond aux réactions de transfert électronique qui ont lieu au niveau de l'interface.

Pour que les réactions électrochimiques aient lieu au niveau de l'interface électrode/électrolyte, il faut qu'il y ait un transfert de matière de la solution vers l'interface dans les deux sens. Cette zone de diffusion s'appelle la couche de diffusion et elle dépend de l'agitation. Si celle-ci est infinie, l'impédance de diffusion est dite impédance de Warburg. Dans le schéma électrique équivalent, elle est souvent placée en série avec R_t tel qu'indiqué sur la (figure 2. 11). Elle s'exprime comme suit :

$$Z_W \omega = \frac{\sigma(1-j)}{\omega} \quad (2.9)$$

Avec : σ constante de Warburg qui est exprimée en fonction des concentrations et les coefficients de diffusion des espèces oxydantes et réductrices :

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \frac{1}{C_{red} D_{red}} + \frac{1}{C_{ox} D_{ox}} \quad (2.10)$$

Le modèle d'impédance prend en considération à la fois les phénomènes de transfert de charge et de matière.

Dans la pratique, l'exploitation des résultats d'analyse par impédances électrochimiques est confrontée à un problème de confusion des CEE. En effet, l'analyse d'un diagramme de Nyquist peut conduire à des schémas électriques différents. Aussi, il est important de concevoir raisonnablement les réactions susceptibles d'avoir lieu aussi bien au niveau de l'interface que dans la couche de diffusion.

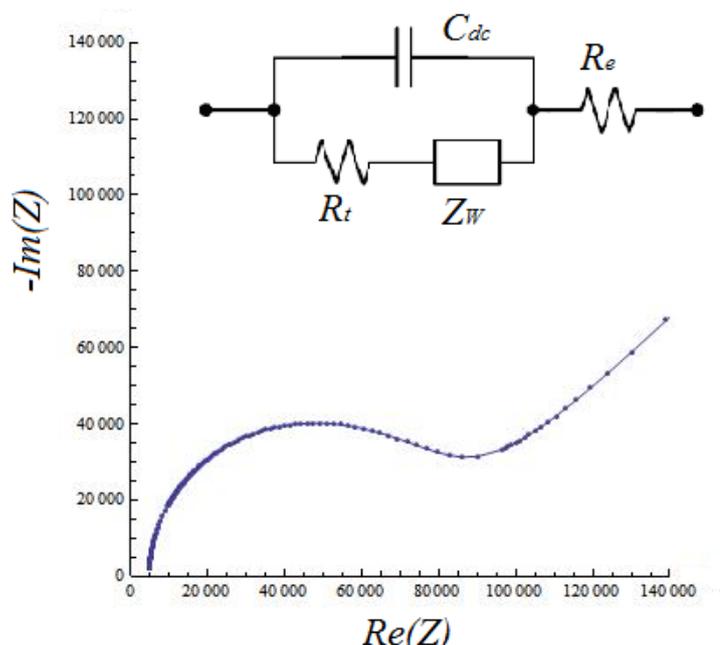


Figure 2. 11 : Diagramme de Nyquist représentant une cinétique mixte, activation-diffusion et son circuit équivalent [92].

Dans notre étude, l'acquisition des spectres d'impédances est précédée par une polarisation chronoampérométrique de l'électrode de travail couverte de bentonite à des potentiels fixes durant une demi-heure. A travers le logiciel de contrôle et d'acquisition de données PowerSuite, nous provoquons des perturbations de 10 mV autour du potentiel de polarisation. La fréquence des perturbations varie de 100 kHz à 10 mHz. Le logiciel prend en charge de tracer le diagramme de Nyquist. Pour l'obtention du circuit électrique équivalent, nous utilisons un autre logiciel ZSimpWin 3.5, qui permet d'obtenir les paramètres électriques du circuit CEE.

2.3.5. Observation de surface

Nous avons utilisé un microscope optique modèle Leica M320 F12 pour examiner l'état de surface de l'électrode de travail.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Propriétés des argiles

3.1.1. Caractérisation DRX des bentonites

L'analyse des échantillons argileux par diffraction des rayons X permet la qualification et la quantification des phases cristallines existantes dans ces matériaux. Cependant le recouvrement des pics des différentes espèces présentes dans un matériau polyphasé rend difficile l'identification incontestable des phases.

Sur la (figure 3. 1), nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des deux bentonites, sur lesquels nous avons mentionné la phase qui correspondant à chaque pic 2θ . Cette attribution des phases a été effectuée par le logiciel X'pert High score.

Sur les deux spectres, on remarque que la montmorillonite est la phase la plus importante, comparée aux autres phases telles que l'illite, la calcite et la Feldspaths. Cette observation est confirmée dans le (tableau 3. 1) qui présente le rapport des phases établi par le fournisseur des deux bentonites (ENOF Algérie). La différence des rapports entre les phases des bentonites a été dictée par les conditions géologiques qui ont prévalu au cours de leur formation.

La proportion de la montmorillonite est plus élevée dans la bentonite Mag (65-70%) comparé à celle de Mos (40-45%). Les autres phases sont présentes à des proportions similaires pour les deux matériaux à l'exception de l'illite, qui est présente en plus grande proportion (8-10%) dans Mos.

La distance basale de la montmorillonite du plan d_{001} est de 12,67 et 12,29 Å pour Mag et Mos respectivement. On constate également un léger déplacement des pics entre les deux spectres, mais ceci est dû à la nature des cations interfoliaire, et au défaut dans les feuillets d'argile [93].

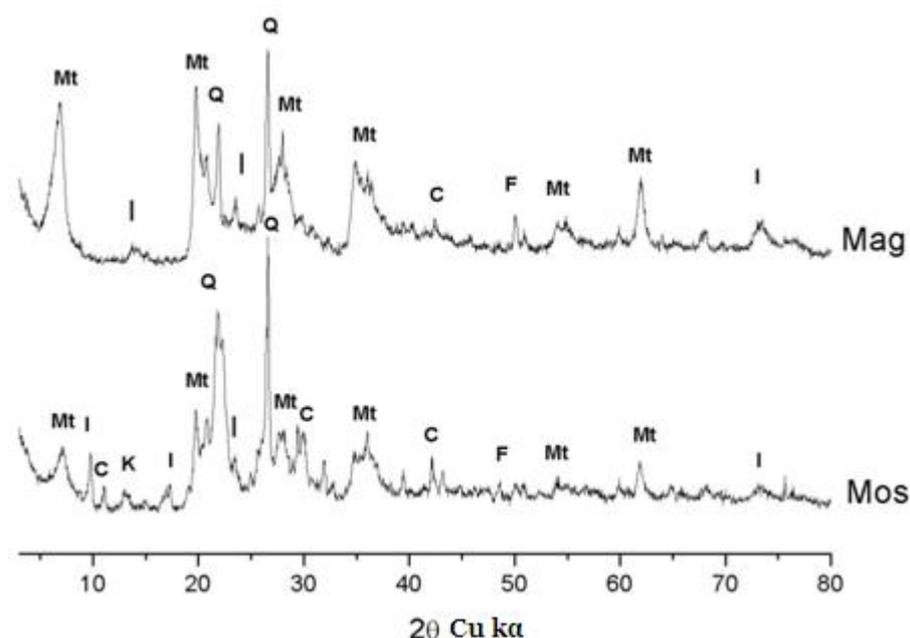


Figure 3. 1: Analyse DRX des deux Bentonites Mag et Mos Mt: montmorillonite, Q: Quartz, I: illite, C: calcite, F: K-feldspar, K: kaolinite.

Tableau 3. 1 : Composition minéralogique des deux bentonites de forage

Bentonites		
Phases (mass %)	Mag (wt%)	Mos (wt%)
Montmorillonite	65-70	45-50
Illite	1-2	8-10
Illite/Smectite	mineur	mineur
Quartz	15-20	15-20
Calcite	1-2	2
Feldspaths K	5-10	3-5

Les argiles de type smectite (TOT) telle que la montmorillonite, présentent des propriétés de gonflement intéressantes pour le confinement des déchets radioactifs, Ces propriétés peuvent sceller les vides technologiques et limitent

l'intrusion de l'eau [94]. La ductilité de ces matériaux gonflables empêche l'accumulation du stress autour des colis provoqué par les mouvements tectoniques [95].

3.1.2. Analyse chimique des bentonites

3.1.2.1. Analyse par XRF

L'analyse chimique des échantillons géologiques à l'état solide par la méthode XRF est très avantageuse, comparée à d'autres méthodes d'analyses chimiques qui nécessitent la lixiviation des échantillons telle que la spectrométrie par torche à plasma. L'analyse par XRF permet de quantifier le pourcentage des principaux oxydes contenus dans le matériau.

Tableau 3. 2: Composition chimique des deux bentonites traitées et brutes.

Oxydes %	Mos				Mag			
	Mos	Na	Ca	K	Mag	Na	Ca	K
SiO ₂	63,80	63,20	63,60	64,80	53,20	54,00	52,60	52,00
TiO ₂	0,11	0,08	0,08	0,06	0,03	0,08	0,04	0,04
Al ₂ O ₃	14,10	14,10	14,90	14,90	18,40	18,60	18,70	18,30
MnO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04
Fe ₂ O ₃	1,90	1,20	1,10	1,60	1,80	1,50	1,70	1,70
MgO	3,40	3,20	3,10	3,10	7,10	6,30	6,00	6,20
CaO	1,50	1,00	2,40	0,60	0,20	0,30	1,56	0,10
Na ₂ O	1,30	1,40	0,30	0,10	2,00	1,30	0,30	0,30
K ₂ O	1,20	1,20	1,40	3,20	0,50	0,50	0,50	1,10
SO ₃	0,20	<0,10	<0,10	<0,10	0,15	<0,10	<0,10	<0,10
P ₂ O ₅	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02
Cl	0,15	0,05	0,03	0,04	0,30	0,04	0,03	0,05
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,50	4,40	4,20	4,30	2,80	2,90	2,80	2,80
PAF	11,77	8,70	7,67	8,20	16,05	13,56	18,22	14,32

Dans le (tableau 3. 2), nous avons rassemblé les résultats de l'analyse des deux bentonites brutes et traitées par les sels de Na, Ca et K. Les résultats sont exprimés en termes de pourcentage d'oxyde.

Nous avons ajouté, au tableau précédent les valeurs des rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, et les concentrations des chlorures. Ces deux paramètres reflètent la proportion de la phase silice libre dans les échantillons et l'efficacité des rinçages effectués après chaque traitement cationique.

Les valeurs du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour Mag brute et traitée se situent autour de 2 ce qui confirme la proportion élevée de montmorillonite dans cette bentonite. Pour Mos, ce rapport est légèrement supérieur à 4, ce qui justifie l'intensité des pics de quartz (figure 3. 1). La faible quantité des chlorures pour les bentonites traitées comparées aux bentonites brutes témoigne de l'efficacité du rinçage par l'eau déionisée.

En ce qui concerne la proportion de l'oxyde MgO, on remarque qu'elle ne varie pas en fonction des traitements. Ceci est due à l'emplacement du magnésium qui peut occuper des positions interfoliaires ou bien sur la surface des feuillets, ces deux positions ne sont échangeables avec d'autres cations. En effet cette substitution des ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+} crée un déficit de charges et procure au matériau une charge négative plus importante [96].

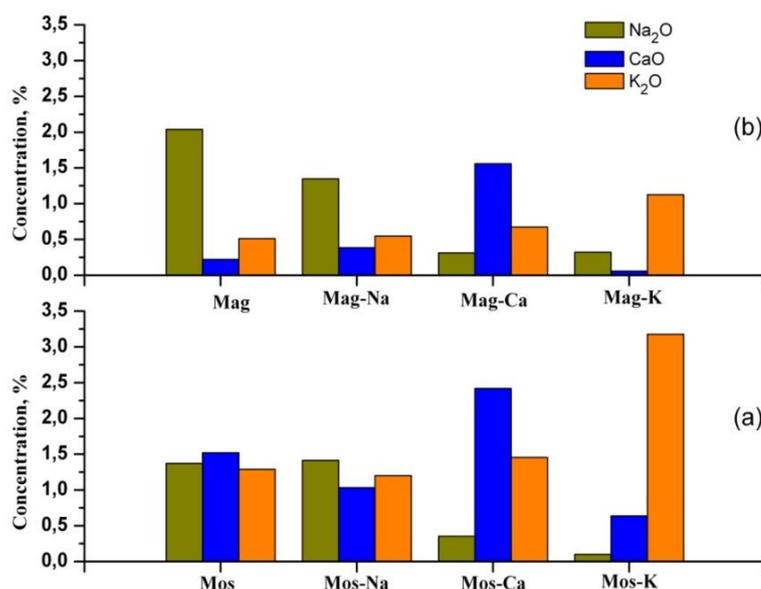


Figure 3. 2: Analyse par WDXRF des oxydes des cations Na, Ca et K dans les bentonites brutes et traitées: (a) Mos, (b) Mag.

Sur la (figure 3. 2) nous avons présenté la variation des concentrations de ces oxydes pour les échantillons brutes et traitées sous forme d'histogramme. Les résultats montrent que de Mos brut contient plus de CaO et K₂O que Mag brut. D'après les résultats obtenus, on remarque que les traitements avec le sodium et le calcium n'effluent pas sur la quantité de K₂O pour les deux bentonites alors que celles du Na₂O et CaO changent. Sur la même figure on remarque que le traitement par le potassium diminue substantiellement la proportion de Na₂O et CaO et ceci pour les deux bentonites.

La quantité du K₂O dans une bentonite polyphasique reflète la proportion de la phase illite. Les smectites et l'illite d'une façon particulière ont la tendance de fixer le potassium et le césium préférentiellement contrairement au sodium et au calcium [97].

La préférence des minéraux argileux pour certains cations est causée par plusieurs effets. Il s'agit notamment de l'hydratation des cations à la surface et en solution, interactions électrostatiques cation-surface et cation-cation, l'interaction entre les molécules d'eau et la surface, et la polarisabilité ou acidité de la surface [98].

Pour les smectites, cette préférence suit l'ordre suivant pour les cations monovalent : Cs⁺> Rb⁺> K⁺> Na⁺> Li⁺ et pour les cations bivalent : Ba²⁺> Sr²⁺>

$\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ [99]. Pour une bentonite poly phasique Khan et al proposent l'ordre suivant : $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ [100].

La préférence de fixation du potassium par les smectites s'explique par le fait que la taille de ce cation est plus importante, que celle des deux autres cations, ce qui offre plus de recouvrement pour ce cation. D'autre part, la faible énergie d'hydratation de ce cation favorise encore plus sa fixation [97].

A l'état déshydraté de l'argile, les cations de Li^+ et Na^+ rentrent dans les sites hexagonaux des couches tétraédriques. Par contre les autres cations sont trop gros pour s'insérer totalement dans les cavités hexagonales. Le cation de K^+ rentre partiellement, les cations de Cs^+ et Rb^+ ne peuvent y rentrer. En effet si on compare les rayons des cations mono et divalents on obtient l'ordre suivant: $\text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. De ce classement, on pense que les cations divalents de taille plus faible que celle du K^+ peuvent s'insérer facilement dans les cavités hexagonales. Toutefois du fait de leur forte charge électrostatique, on peut également imaginer que les cations divalents se placent entre deux substitutions dans les feuillets, afin de minimiser les interactions et l'énergie globale du système [101].

3.1.2.2. Analyse chimique par activation neutronique

Certains éléments chimiques sont présents en concentration élevée dans la structure des matrices argileuse : Na, Al, Ca, K ...etc, d'autres éléments sont en traces: Ta, Sm, Hf ...etc. La concentration des éléments en traces dans les matériaux argileux dépend non seulement des conditions hydrogéochimiques durant la période de leurs formations mais aussi de l'affinité et des concentrations de ces éléments pour se fixer. Ces éléments en traces peuvent exister dans la structure des argiles en tant que cations échangeables mais ils peuvent aussi remplacer Al et Si dans les couches octaédriques et tétraédriques [102].

Le (tableau 3. 3) rassemble les résultats de l'analyse par activation neutronique des deux bentonites. Malgré que ces éléments soient présents en traces, on observe pour certains éléments des différences de concentration importantes dans les deux matériaux. Exemple du Ba, il présente une concentration plus élevée dans la bentonite de Mos par rapport à la bentonite de Mag. D'autres

éléments chimiques dans le tableau précédent présentent le même ordre de concentration dans les deux matériaux : Tb, Sb.

Tableau 3. 3:Analyse chimique par activation neutronique des bentonites sodiques.

Eléments	Mag-brut ($\mu\text{g/g}$)	Mos-brut ($\mu\text{g/g}$)
As	19,82	2,09
Ba	180	860,50
Ce	29,08	67,52
Co	2,39	1,82
Cr	15,80	10,03
Cs	35,5	1,87
Eu	0,22	0,508
Hf	3,36	2,57
La	12,30	42,14
Nd	12,14	36,59
Rb	196,8	52,67
Sb	0,539	0,47
Sc	6,15	3,93
Sm	3,69	8,61
Ta	13,10	1,05
Tb	0,99	0,85
Th	19,80	13,93
U	4,05	6,65
Yb	4,54	2,32
Zn	67,37	25,61

L'analyse des éléments de traces a été menée aussi sur les matériaux traités. Les résultats présentés sur la (figure 3. 3), montrent que les traitements donnent presque les mêmes résultats que se soit avec Mag ou Mos.

Pour le scandium Sc qui possède une électronégativité très proche de celle du calcium, sa concentration reste presque invariante aux traitements Ca et Na dans Mag. Pour Mos la concentration du Sc chute de moitié pour le traitement Na, et elle reste presque invariante pour le traitement Ca. .

La même observation avec le Ga, Th, As... etc. Le fait de pouvoir perturber la concentration de certains éléments dans une bentonite plutôt que dans l'autre peut s'expliquer par la concentration élevée du magnésium dans Mag et la charge négative supplémentaire qui découle de la substitution de Al. En effet, l'arrachement de certains cations dans ces conditions devient plus difficile.

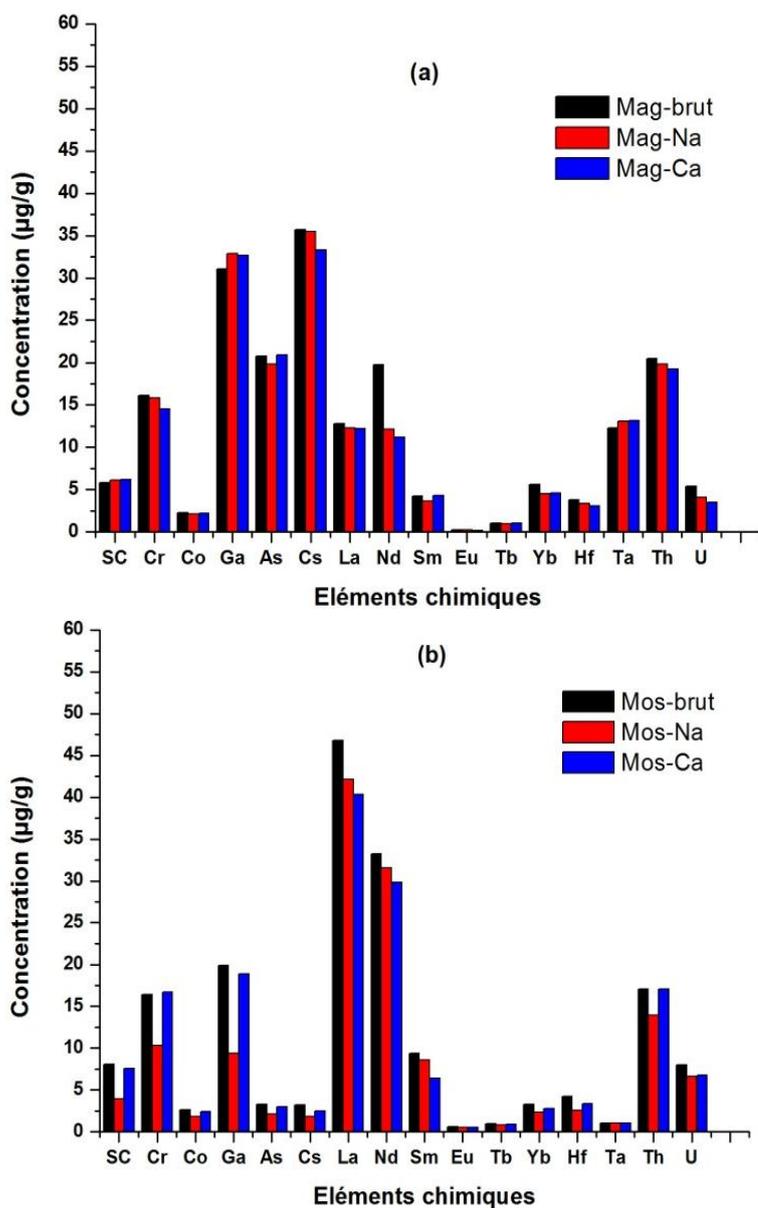


Figure 3.3: Analyse des éléments chimiques en traces par activation neutronique dans les deux bentonites bruts et traitées par Na, Ca : (a) Mag, (b) Mos.

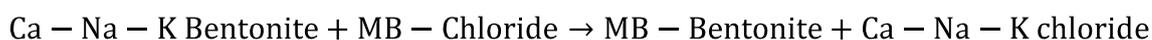
3.1.3. Variation de la capacité d'échange cationique et la surface spécifique

La capacité d'échange cationique d'une argile correspond à la quantité des cations qui peuvent être échangés avec un milieu aqueux. Elle reflète aussi le nombre de sites actifs sur la surface d'une argile à un pH donné. Cette propriété est très importante pour le stockage profond des déchets radioactifs. Nombreuses sont les méthodes utilisées pour la mesure de la capacité d'échange cationique. Elle peut être déterminée par la saturation de l'argile par les ions de sodium, suivie

par une seconde saturation par les ions d'ammonium. La quantité de sodium que cède l'argile est exprimée en méqg/100g correspond à la CEC [103].

D'autres méthodes sont employées. Elles utilisent le même principe de l'adsorption au lieu du sodium on emploie le strontium, le césium ou bien un complexe de cuivre éthylènediamine [104]. La méthode du méthylène bleu que nous avons utilisée permet non seulement de déterminer la CEC des échantillons argileux mais aussi la surface spécifique de ces matériaux. La surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T ne donne pas la surface spécifique des matériaux gonflables à l'état hydraté contrairement à la méthode de méthylène bleu.

Le méthylène bleu remplace les cations échangeables d'une façon irréversible selon la réaction suivante:



Nous avons rassemblé dans (tableau 3. 4), les valeurs de la CEC des deux matériaux traités, la surface spécifique ainsi que le pH de chaque échantillon.

Tableau 3. 4: Valeurs de la CEC et de la SS en fonction du traitement cationique de la bentonite.

Echantillons	CEC (méq/100g)	SS (m ² /g)	pH
Mag-Na	110,40	863,53	7,84
Mag-Ca	90,48	709,86	7,36
Mag-K	78	611,95	7,58
Mos-Na	102,96	808,77	7,70
Mos-Ca	71,76	562,99	7,62
Mos-K	56,16	440,60	7,85

La CEC des smectites pures varie entre 70 à 130 méq/100g [105]. On remarque sur (tableau 3. 4), que les bentonites-Na possèdent une CEC et une SS plus élevées que celles correspondant aux autres traitements.

La CEC de la bentonite Mag-Na est plus élevée en raison du rapport de la phase montmorillonite, comparée à la Mos-Na. La présence du sodium en tant que cation compensateur dans la structure de la montmorillonite permet une ouverture

maximale de la distance basale pour des taux d'humidité très élevées [93]. L'ouverture des feuillets favorise l'augmentation de la surface spécifique. Les résultats que nous avons obtenus peuvent suggérer le traitement des argiles par le sodium en vu d'augmenter leur CEC et leur SS. Seulement le choix d'un matériau et sa préparation doivent intégrer d'autres considérations comme nous le verrons par la suite.

3.1.4. Indice de gonflement

Le gonflement des smectites est obtenu par l'écartement des feuillets suite à la pénétration de l'eau dans l'espace interfoliaire. Il s'ensuit une modification de la structure et les propriétés. Pour le stockage des déchets radioactifs, la capacité de gonflement permet de s'opposer à la pénétration de l'eau vers les colis et également améliore la ductilité du matériau. Le gonflement des argiles dépend de la structure de l'argile, des cations compensateurs et de la composition du milieu.

Sur les figures ci-dessous (figure 3. 4), (figure 3. 5) et (figure 3. 6), nous illustrons la variation de l'indice de gonflement des bentonites traitées par les cations Na, Ca et K exprimé en (ml/2g), pour différentes concentrations des trois sels: NaCl, CaCl₂, KCl.

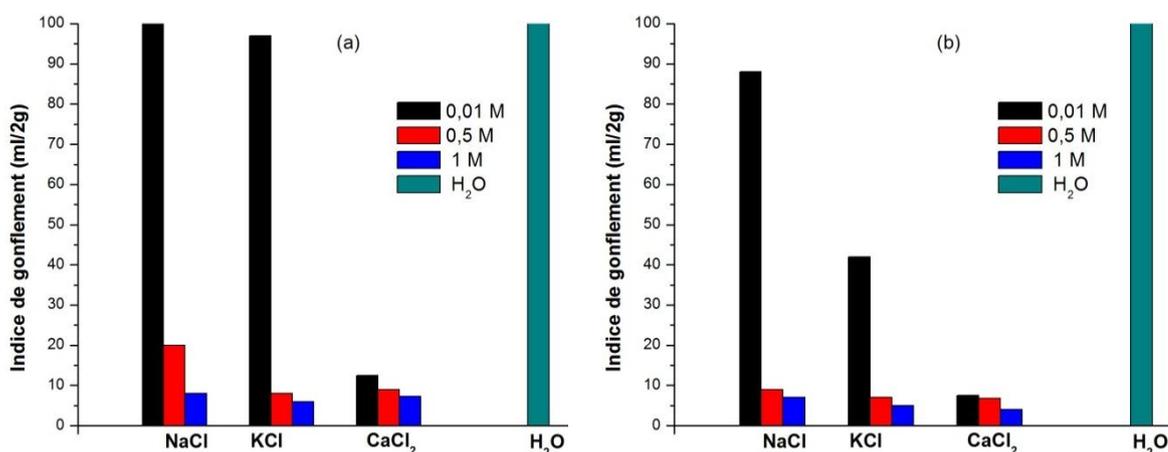


Figure 3. 4: Variation de l'indice de gonflement : (a) Mag-Na, (b) Mos-Na.

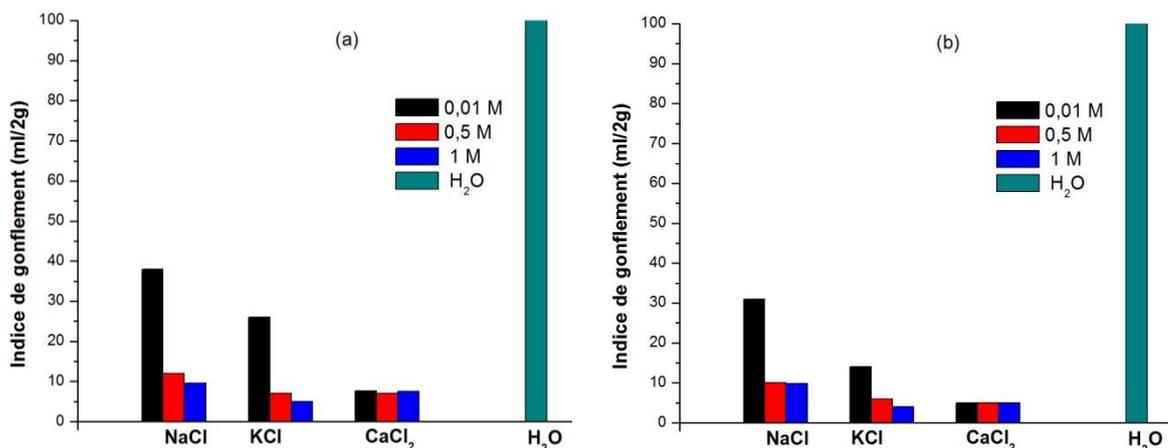


Figure 3. 5: Variation de l'indice de gonflement : (a) Mag-Ca, (b) Mos-Ca.

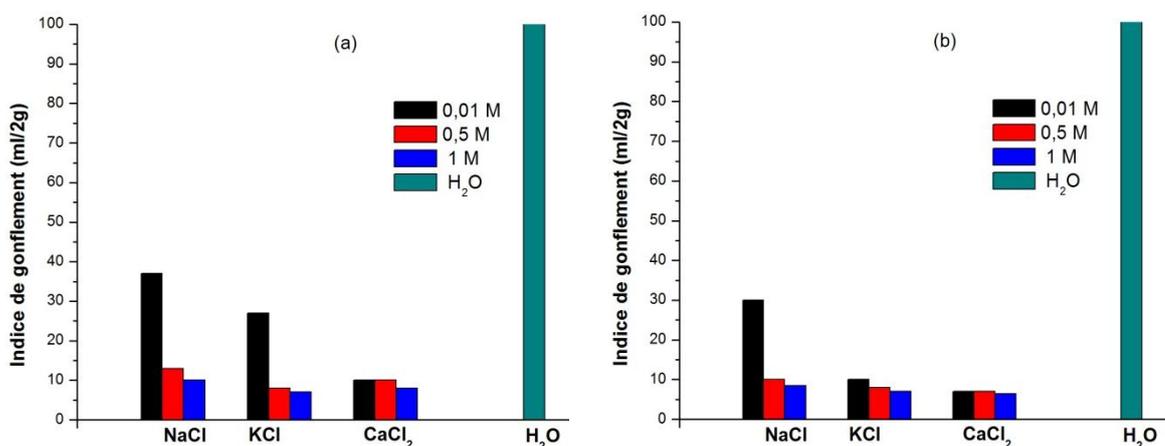


Figure 3. 6: Variation de l'indice de gonflement : (a) Mag-K, (b) Mos-K.

Ces résultats montrent que le gonflement dans l'eau déionisée est plus important que dans les sels NaCl, CaCl₂ et KCl. La solution NaCl permet un gonflement plus important que celui obtenu dans du KCl ou CaCl₂. L'augmentation de la concentration des sels réduit la capacité de gonflement de l'argile. De toutes ces figures, nous pouvons affirmer que le traitement au calcium et au potassium réduit de façon drastique la capacité de gonflement des argiles.

Si on compare les valeurs de l'indice de gonflement pour les sels monovalents KCl et NaCl, on s'aperçoit que l'indice de gonflement pour KCl est inférieur à celui de NaCl, Ceci s'explique par la forte interaction des ions K⁺ avec les feuillets des bentonites. Cette forte interaction réduit l'épaisseur de la couche diffuse d'après la théorie de Gouy-Chapman.

La théorie de Gouy-Chapman suppose que la double couche soit composée d'une couche fixe liée à l'argile et d'une couche diffuse en affinité avec les particules argileuses. L'augmentation de la valence des cations compensateurs ou des cations de l'électrolyte comme le cas des cations de Ca provoque une diminution de la capacité de gonflement causée par une décroissance de l'épaisseur de la couche diffuse [94].

Les deux bentonites gonflent peu après un traitement dans des solutions de CaCl_2 ou KCl , alors que dans des solutions de NaCl la prise en volume peu atteindre dans certains cas des valeurs très importantes approchant 100 ml/2g. À titre de comparaison, la bentonite Wyoming-Na présente un indice de gonflement de 67 ml/2g après un traitement dans une solution de NaCl 0,01M [104]. La faible différence des indices de gonflement pour les deux bentonites sodique revient à la proportion de la montmorillonite.

3.1.5. Calorimétrie différentielle à balayage

Les réactions chimiques et nucléaires qui se passent à l'intérieur des colis dégagent une chaleur qui influe sur la thermodynamique des réactions d'interfaces. Après une première phase de stockage en milieu aqueux la température des déchets chute sensiblement. Après les vingt premières années d'enfouissement, la température continue à chuter pour se stabiliser aux environs de 140°C. Après quoi elle continue encore à chuter de façon progressive pour atteindre la température du milieu géologique. Il est clair que les propriétés de l'argile soient très influencées par la température.

Dans notre travail, nous avons essayé d'illustrer cette influence. L'analyse thermique des échantillons argileux a mis en évidence l'existence de trois phénomènes endothermiques. Une déshydratation à faible température aux environs de 150°C, suivie par une déshydroxylation aux environs de 700°C et à la fin une vitrification à des températures qui avoisinent 1200°C.

Dans ce qui suit nous présentons les résultats de l'analyse thermique des échantillons bruts et traités par la technique DSC. Le but est d'examiner l'influence des cations compensateurs sur la déshydratation et la déshydroxylation de la structure argileuse.

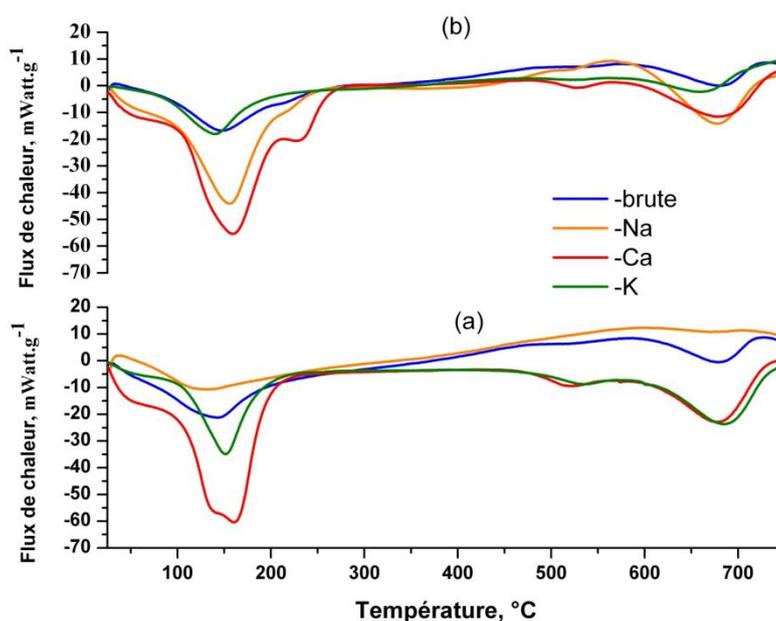


Figure 3. 7: Diagramme DSC des bentonites brutes et traitées:(a) Mos, (b) Mag.

Sur la (figure 3. 7) nous avons présenté les diagrammes de la DSC des deux bentonites brutes et traitées. Ces diagrammes illustrent la chaleur consommée durant le balayage de la température entre 25°C et 750°C. Sur (tableau 3. 5), nous avons rassemblé les valeurs des températures et des enthalpies des phénomènes pour les différents traitements.

Pour les deux matériaux, on constate l'apparition des deux phénomènes endothermique dont l'intensité dépend de la nature des cations compensateurs.

La déshydratation a lieu pour des températures inférieures à 250°C pour les deux matériaux. Pour Mos ce phénomène se passe en deux étapes, alors que pour Mag on en compte trois. La première étape de la déshydratation est caractérisée par une bosse aux environs 100°C, elle correspond à la libération de l'eau qui se trouve à la surface des feuillets d'argile [106]. La seconde étape, est caractérisée par une importante consommation de chaleur aux environs de 150°C. Cette étape correspondrait au départ des molécules d'eau qui existent à l'intérieur des feuillets [107].

Comme il est parfaitement illustré aussi bien sur la (figure 3. 7), que sur le (tableau 3. 5) le traitement au calcium engage une quantité importante d'énergie par rapport aux autres traitements. Ceci a été expliqué par J E Huheey et al, il serait dû à l'énergie de déshydratation de Ca qui correspond à $-1592 \text{ KJ.Mole}^{-1}$, tandis que pour Na et K elle correspond à -405 et $-322 \text{ KJ.Mole}^{-1}$ respectivement [107].

La troisième étape de la déshydratation qui apparait dans le cas de Mag indique la tendance de ce matériau à retenir l'eau à des températures au-delà de 200°C. Cette tendance est plus importante après un traitement au calcium avec le traitement de calcium.

Tableau 3. 5: Tableau récapitulatif des valeurs des températures et enthalpies d'évaporation des bentonites traitées et bruts.

Echantillons	Température évaporation (°C)	ΔH évaporation (J/g)
Mos	148,75	120,9
Mos-Na	149,32	143,93
Mos-Ca	160,90	195,42
Mos-K	151,20	100,24
Mag	147,18	106,327
Mag-Na	155,81	117,239
Mag-Ca	158,60	231,25
Mag-K	151,20	90,76

Le second phénomène endothermique de déshydroxylation des matériaux a lieu à des températures entre 450°C et 750°C. La déshydroxylation correspond à l'élimination des hydroxydes de la structure de l'argile. Pour les traitements Ca et K, nous avons enregistré des pics d'énergies à 530 et 680 °C et ce pour les deux bentonites, alors que pour le traitement au Na, on n'obtient qu'un seul pic aux environs de 730°C.

Drits et al, expliquent la présence d'un second pic de déshydroxylation par le fait que les feuillets octaédriques de la montmorillonite peuvent se présenter en forme dioctaédrique ou trioctaédrique. Dans la structure dioctaédrique les cations compensateurs occupent soit deux site cis (Tv), ou un site cis et un site trans (Cv). La déshydroxylation des cations occupant les sites cis engage des cations à 5 coordinations, tandis que les cations occupant les sites trans et cis participent à 6 coordinations. C'est la raison pour laquelle la configuration (Cv) présente deux pics et la configuration (Tv) présente un seul pic de déshydroxylation. [108].

Les deux phénomènes, la déshydroxylation et la déshydroxylation dépendent fortement de la nature des cations compensateurs. Toutefois, d'autres paramètres influencent ces deux phénomènes tels que la sorption et la désorption de l'eau [109], la variation de l'acidité de surface [110], la porosité et l'effet de Hofmann-Klemen: qui correspondent à la migration des cations de petite taille sur des positions non-échangeables [111].

3.1.6. Cinétique d'hydratation

Les argiles sèches placées au contact d'air humide ou d'eau ont la propriété de s'humidifier ou de s'imbiber. Certaines d'entre elles s'hydratent sans montrer une augmentation en volume: c'est le cas des kaolinites et des illites. D'autres, au contraire, montrent une importante augmentation de volume occasionnée par un gonflement des espaces interfoliaires et une réorganisation complète de l'espace interparticulaire. Ce sont essentiellement les smectites.

La cinétique d'hydratation et la vitesse d'imbibition d'une poudre d'argile dépendent de la nature du minéral phylliteux qui constitue l'essentiel du matériau considéré, de la nature du cation se trouvant en position échangeable, de la concentration de la solution d'imbibition et de la température [112].

Sur la (figure 3. 8) et (figure 3. 9) nous avons rassemblé les résultats de l'étude de la cinétique d'imbibition des deux bentonites traitées et non traitées pour différentes pressions de compactage. Pour les deux figures nous avons exprimé la cinétique d'hydratation par le gain en poids d'eau dans le temps.

Sur les deux figures, on remarque que la quantité d'eau adsorbée par les différents échantillons augmente progressivement en fonction du temps d'exposition, mais aussi en fonction de la pression de compactage. Le compactage des échantillons argileux élimine les vides présents dans les matériaux, ce qui permet aux molécules d'eau de pénétrer davantage dans la structure argileuse. Les traitements Na permettent d'adsorber une quantité plus importante d'eau par rapport aux traitements Ca, K et même par rapport aux bentonites brutes. Les bentonites traitées au K adsorbent plus d'eau que celles traitées au Ca. Il est à noter toutefois que les bentonites traitées au Ca se saturent en un temps relativement court. Après 4 jours d'exposition ces bentonites sont saturées en eau. Les vitesses d'adsorption d'eau par les échantillons traités sont

liées à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs [113]. Cependant la quantité d'eau retenue est liée à l'ouverture des feuillets en fonction des cations compensateurs [114].

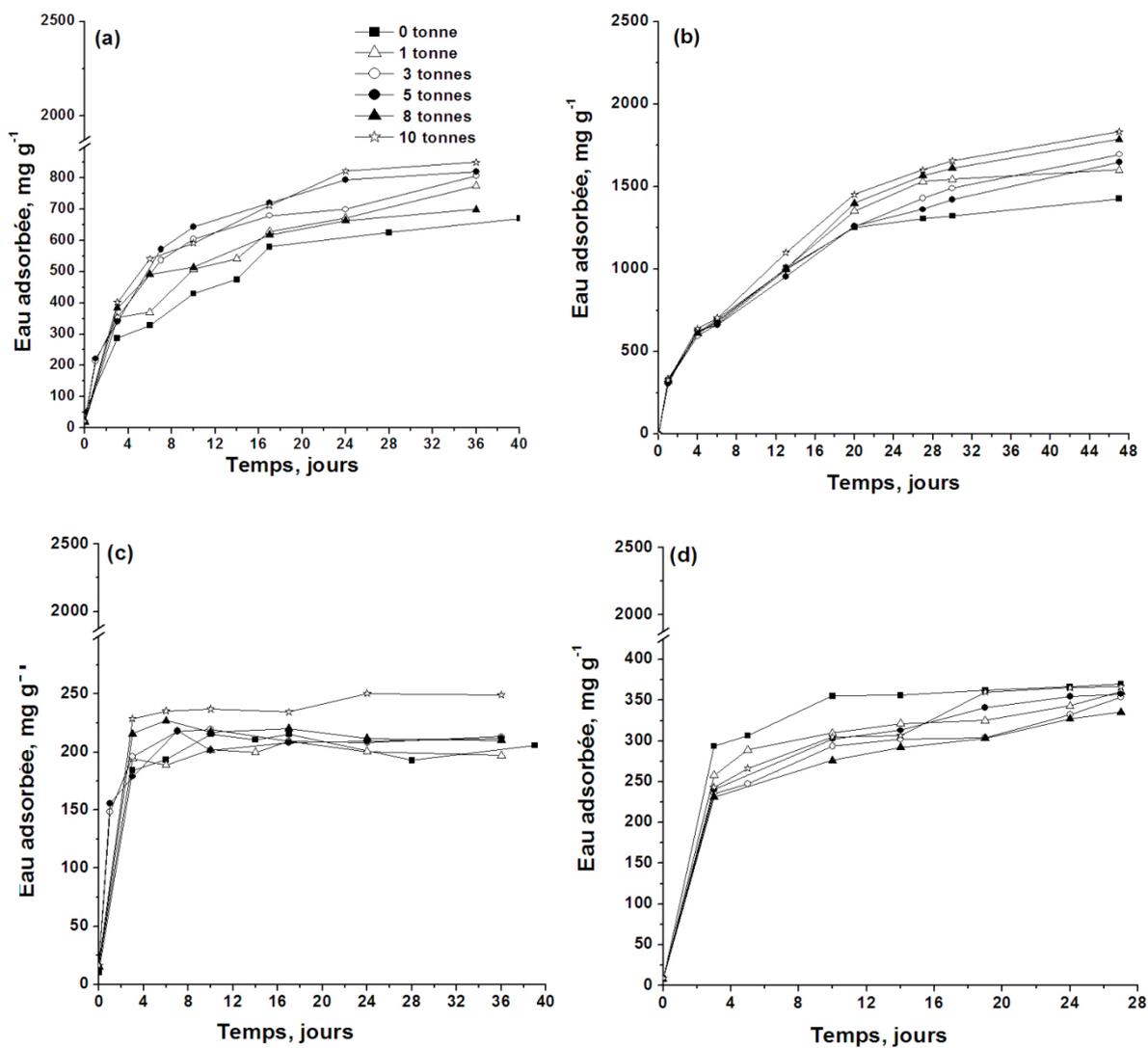


Figure 3. 8: Cinétique d'hydratation de Mag traitées et brute: (a) Mag-brute, (b) Mag-Na, (c) Mag-Ca, (d) Mag-K.

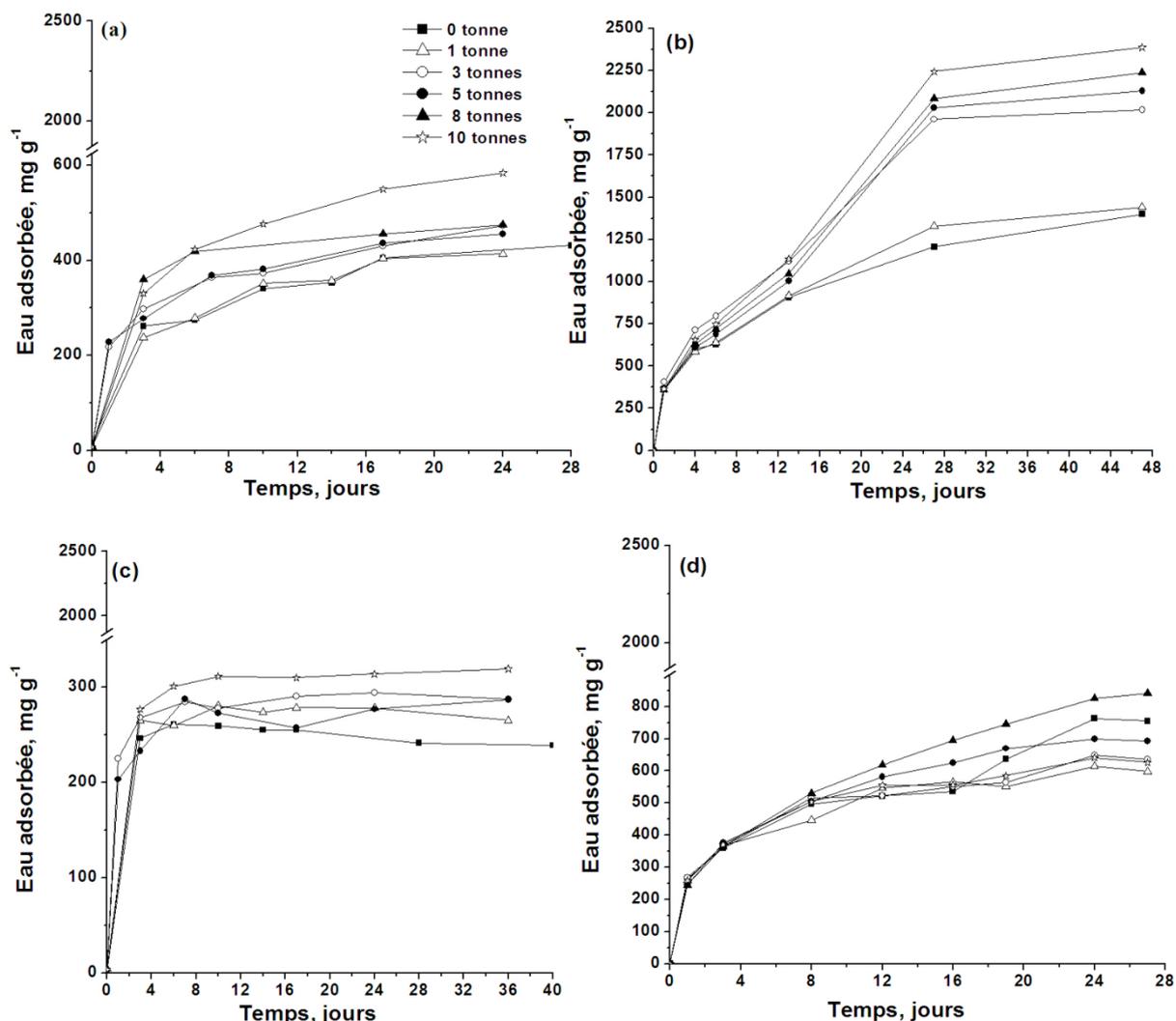


Figure 3. 9: Cinétique d'hydratation de Mos traitée et brut : (a) Mos-brute, (b) Mos-Na, (c) Mos-Ca, (d) Mos-K.

Nous avons rassemblé sur la (figure 3. 10), la quantité d'eau adsorbée pour les deux bentonites sodiques après 28 jours d'exposition à différentes pressions de compactage. On remarque, que pour les faibles pressions de compactage Mag-Na absorbe des quantités d'eau plus importantes comparée à Mos-Na. Pour les fortes pressions de compactage Mos-Na adsorbe plus d'eau que Mag-Na et ceci malgré la présence d'une importante quantité de montmorillonite.

Une faible pression de compactage permet à la molécule d'eau de pénétrer facilement dans la montmorillonite. En effet au cours de l'adsorption de l'eau sous forte pression de compactage, les feuillets externes de la montmorillonite se mouillent, pour former un gel qui bloque l'arrivée de l'eau dans l'espace inter feuillets [115].

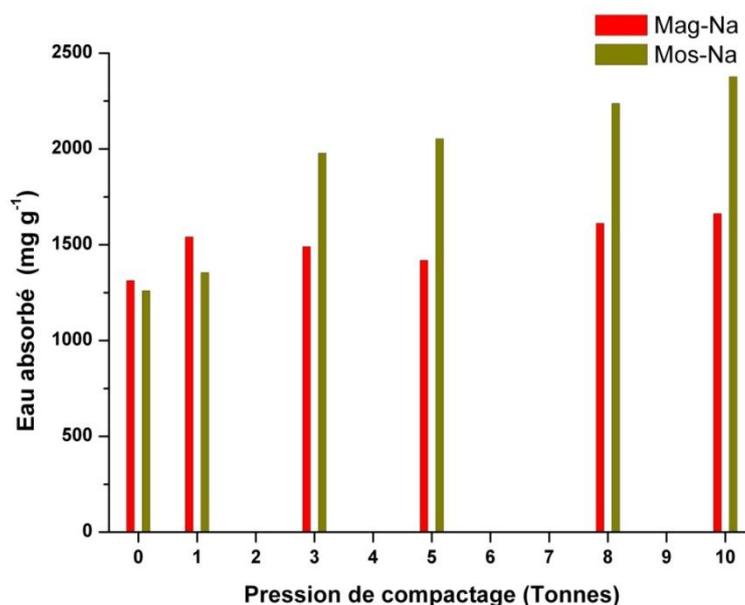


Figure 3. 10 : Quantité d'eau adsorbée par les bentonites sodiques après 28 jours à différentes pressions de compactage.

3.2. Etude électrochimique

3.2.1. Corrosion de l'acier au carbone en milieu aqueux

3.2.1.1. Potentiel en circuit ouvert et effet des ions chlorures

Le contact entre un acier et une solution aqueuse initie un ensemble de réactions d'oxydo-réductions sur la surface de l'acier. Ces réactions électrochimiques engendrent des courants anodiques et cathodiques. Au cours du temps, un équilibre s'établit entre ces réactions conduisant à une annulation du courant global. Cette situation a lieu à un potentiel bien spécifique appelé potentiel en circuit ouvert E_{CO} , qui dépend à la fois de la nature de l'acier et de la population chimique de la solution. Toutes les réactions électrochimiques susceptibles d'avoir lieu au niveau de l'interface acier/solution vont s'établir relativement au potentiel en circuit ouvert E_{CO} .

La (figure 3. 11), illustre l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier au carbone au cours du temps. Les quatre courbes ont été obtenues pour différentes concentrations des ions chlorures. Sur cette figure, on remarque que l'augmentation de la concentration des ions chlorures dans la solution déplace cathodiquement le potentiel E_{CO} .

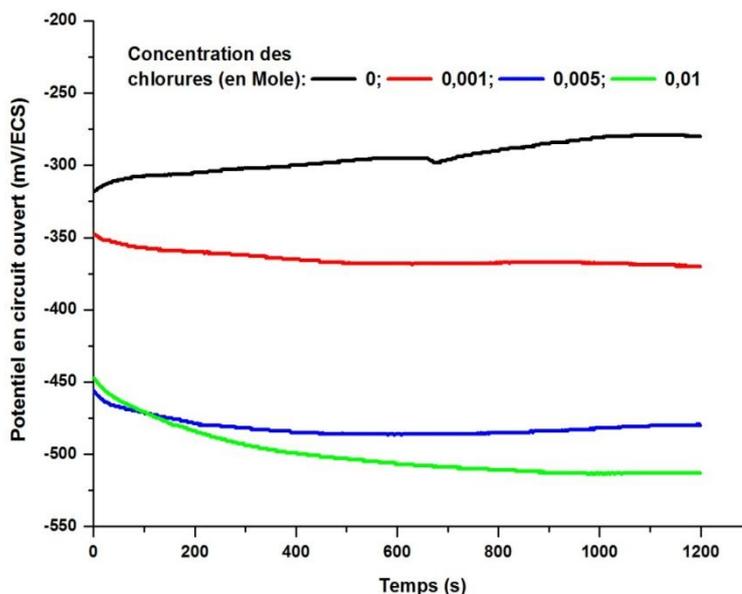


Figure 3. 11: Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier au carbone pour différentes concentrations des ions chlorures.

Ce comportement est tout à fait prévisible dans la mesure où l'augmentation de la concentration des ions chlorures rend le matériau plus vulnérable, ce qui ramène le potentiel d'oxydation du fer à se déplacer à des valeurs plus cathodiques.

Afin de visualiser de près le comportement électrochimique des ions chlorures sur la surface de l'acier au carbone, nous avons recouru aux méthodes de voltamétrie qui consistent à suivre la variation du potentiel en fonction du courant généré par les réactions électrochimiques à l'interface acier / solution.

Sur la (figure 3. 12), nous avons rassemblé des voltamogrammes correspondant à l'acier au carbone en contact avec des solutions à différentes concentrations NaCl.

Les voltamogrammes obtenus sont présentés sous la forme semi-logarithmique (a) et la forme linéaire (b). Chaque courbe voltamétrique a été obtenue en faisant varier le potentiel de -1000 mV/ECS à +1000 mV/ECS, avec une faible vitesse de balayage en potentiel : 1 mV/s. Le courant mesuré est divisé par la surface de l'électrode ce qui permet de l'exprimer en terme de densité de courant (A/cm^2).

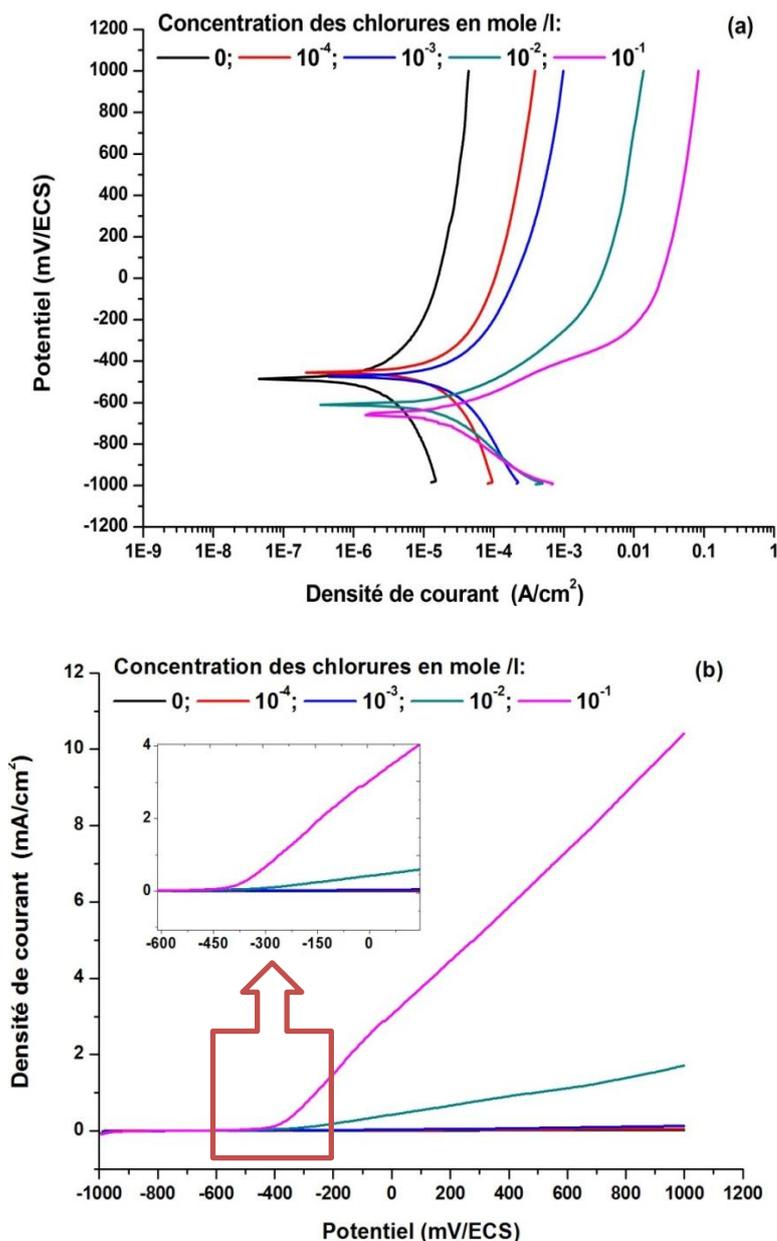


Figure 3. 12: Voltammogrammes de l'acier au carbone dans différentes concentrations de NaCl: (a) semi-logarithmique (b) linéaire.

Sur la (figure 3. 12(a)), on remarque que l'augmentation de la concentration des ions chlorures déplace cathodiquement le potentiel de corrosion E_{corr} de -400 mV/ECS à -670 mV/ECS. En effet, ce déplacement du potentiel est dû à une diminution de la densité de courant des branches cathodiques qui sont reliées à la réaction de réduction de l'oxygène. Cette diminution de la densité de courant cathodique pourrait être attribuée à la réduction de la concentration de l'oxygène

en solution en raison de l'accroissement de la conductivité ionique de la solution [116].

Pour des potentiels anodiques, supérieurs au potentiel de corrosion, on remarque l'augmentation de la densité de courant des branches anodiques au fur et à mesure que la concentration des ions chlorures augmente. Cette augmentation de la densité de courant serait due à la multiplication des piqûres ou bien à l'évolution en profondeur des piqûres. La présence des ions chlorures et les protons d'hydrogène, acidifient localement la solution ce qui déclenche la piqûration [117].

Sur la (figure 3. 12(b)), nous avons présenté la forme linéaire des courbes voltamétriques avec un zoom sur la partie de 0 à - 650 mV/ECS. On remarque que, le potentiel de piqûration E_{pit} , qui correspond à une augmentation brusque et irréversible du courant anodique se situe aux environs de - 350mV/ECS quelque soit la concentration des ions chlorures. Ceci témoigne de la nature irréversible des piqûres formées. En effet même en faible concentration, les ions chlorures constituent un sérieux risque de piqûration. A pH faible ou en milieu neutre, l'absence d'un film passif ne favorise pas la repassivation des piqûres métastables. Dans ces conditions, le potentiel d'évolution irréversible des piqûres devient très proche de celui de l'initiation des piqûres. Alors que la valeur de ce dernier est dictée exclusivement par des considérations thermodynamiques et non par la concentration des chlorures.

3.2.1.2. Effet de la température sur la corrosion en milieu aqueux

La corrosion de l'acier au carbone conduit souvent à la formation d'un film passif [118]. En absence des ions agressifs dans la solution, la morphologie et l'épaisseur du film passif sont influencées entre autre par le pH et la température du milieu [119].

Sur la (figure 3. 13), nous avons rassemblé les courbes voltamétriques de l'acier au carbone dans une solution de 0,01M de NaCl, pour des températures de : 25, 50 et 80°C.

On constate un déplacement cathodique du potentiel de corrosion, plus que la température augmente, jusqu'à une valeur de -700 mV/ECS. Ce déplacement

cathodique du potentiel à courant nul est du à l'amplification de la composante anodique.

Pour des potentiels anodiques l'augmentation de la température provoque celle de la densité courant, celle-ci devrait provenir de l'augmentation de la vitesse d'adsorption des ions chlorure sur la surface [118]. Ce qui rend la surface de l'acier au carbone plus vulnérable en présence d'agents agressifs à des températures élevées.

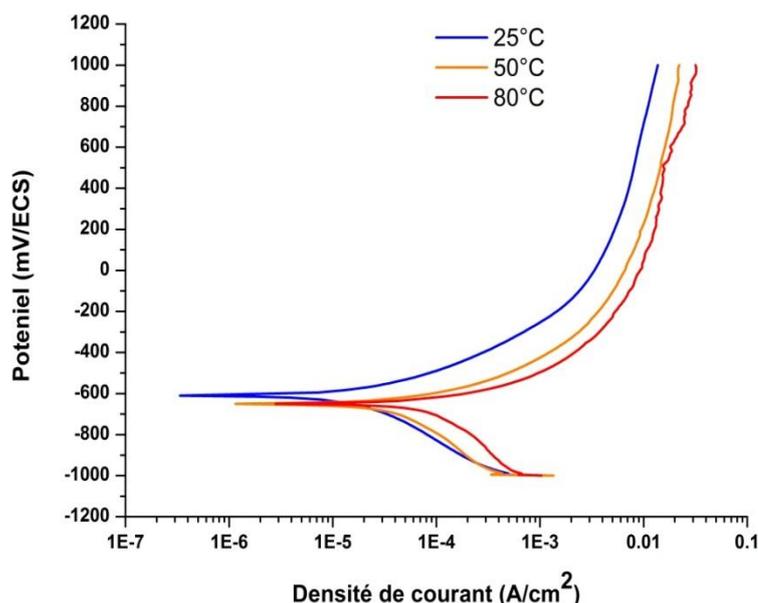


Figure 3. 13: Voltammogrammes de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 0,01M pour différentes températures.

3.2.1.3. Inhibition de la corrosion

Dans un milieu neutre ou basique et en absence d'un agent piqûrant, l'acier au carbone forme un film passif constitué principalement de la magnétite et d'une forme de FeOOH, comme nous l'avons détaillé au chapitre 1. Ce film peut toutefois être rompu par des agents piqûrants. Pour remédier à la corrosion d'une façon préventive ou curative, on utilise des inhibiteurs de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion peuvent en effet intervenir pour ralentir un processus quelconque dans la chaîne des réactions qu'elles soient anodiques ou cathodiques et ils peuvent également intervenir par un processus de repassivation de la surface après que celle-ci ait été piqûrée [120].

Dans notre travail nous nous sommes intéressés aux tungstates, molybdates, bicarbonates et carbonates comme étant des inhibiteurs de corrosion.

Dans ce qui suit, nous allons présenter indépendamment les résultats obtenus avec chaque réactif. La démarche que nous avons adoptée consiste à étudier dans un premier temps l'effet de la concentration des réactifs sur le pH et la conductivité ionique. Par la suite nous présentons les résultats électrochimiques, à travers les études potentiostatiques, et potentiodynamiques.

3.2.1.3.1. Les tungstates et les Molybdates

Les ions tungstates et les ions molybdates sont des oxyanions qui possèdent des propriétés chimiques similaires aux chromates. Ceci provient du fait que le chrome, le molybdène et le tungstène appartiennent tous à la même colonne du tableau périodique des éléments. Mais contrairement aux chromates, les molybdates et les tungstates ne sont pas toxiques.

Sur la (figure 3. 14), nous avons présenté l'effet de la dissolution des sels sodiques des tungstates (Na_2WO_4) et des molybdates (Na_2MoO_4) sur la conductivité ionique et le pH.

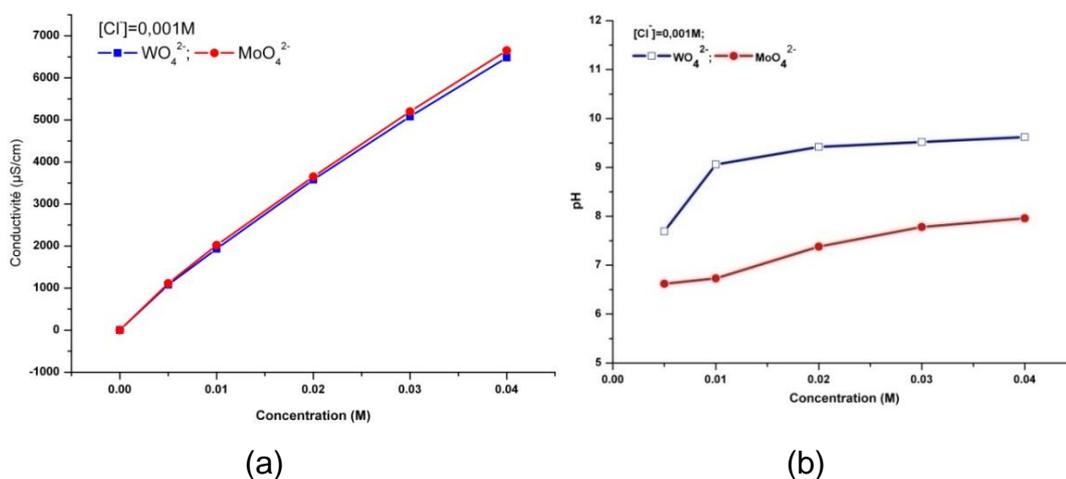


Figure 3. 14: Evolution de la conductivité ionique (a) et du pH (b) en fonction de la concentration des tungstates et des molybdates.

Pour les deux oxyanions on observe une évolution linéaire de la conductivité ionique de la solution, ce qui témoigne de la dissolution totale de ces sels sodiques. On peut remarquer à concentration égale, une légère supériorité de la conductivité ionique des solutions de molybdates par rapport à celle des

tungstates. Ceci s'explique par le fait que le rayon ionique des molybdates est plus petit que celui de des tungstates, ce qui leur procure une meilleure mobilité en solution.

Quant au pH, les deux oxyanions montrent un caractère alcalin vu les valeurs enregistrées. Cette augmentation du pH provient des réactions chimiques consommatrices des protons (1. 14) et (1. 17). Malgré la similitude des deux oxyanions leurs comportements dans une solution aqueuse est différent.

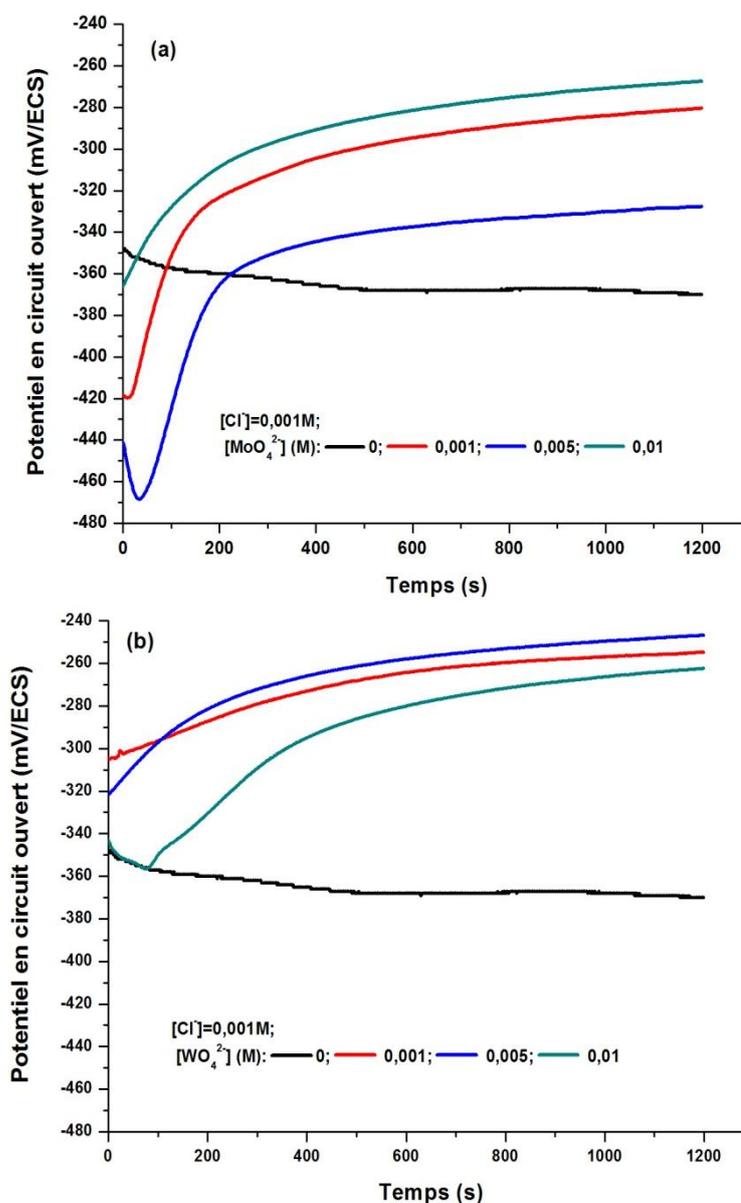


Figure 3. 15: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps pour différentes concentrations des : (a) molybdates; (b) tungstates.

Sur la (figure 3. 15), nous avons rassemblé les courbes de l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier au carbone plongé dans des solutions, qui contiennent en plus du NaCl 0,001M, les deux oxyanions à différentes concentrations.

A partir de cette figure, nous constatons qu'en absence d'inhibiteurs, le potentiel en circuit ouvert évolue cathodiquement aux environs de -370 mV/ECS. Dans ce cas, seules les réactions d'oxydations du fer et de réduction d'oxygène ont lieu à l'interface du matériau. Au cours du temps, la diffusion de l'oxygène dissout est réduite à l'interface ce qui ce qui réduit la composante cathodique du courant.

[117].

En présence des molybdates, (figure 3.15 (a)), le potentiel en circuit ouvert est, dans un premier temps, plus cathodique qu'en présence uniquement des chlorures. Juste après il chute légèrement avant d'augmenter et atteindre même des valeurs plus anodiques. Avec les tungstates on observe un comportement similaire. Une légère différence peut, néanmoins être soulevée : elle serait due uniquement à la différence du pH imposée par chaque sel, ce que nous avons signalé sur la (figure 3.14 (b)).

Sur la (figure 3. 16) nous avons rassemblé les courbes voltamétriques de l'acier au carbone en présence et en absence des molybdates et des tungstates, pour un balayage du potentiel de -1000 mV/ECS à +1000 mV/ECS à raison de 1 mV/s.

Sur cette figure, on constate un déplacement anodique du potentiel de corrosion de - 500 mV/ECS à - 300 mV/ECS relatif à l'augmentation de la concentration des oxyanions en solution. Ce déplacement du potentiel de corrosion est dû aux réactions de réduction des oxyanions qui contribuent à l'augmentation du courant cathodique ainsi que l'accroissement du pH au fur et à mesure que la concentration de ces oxyanions augmente (1. 14).

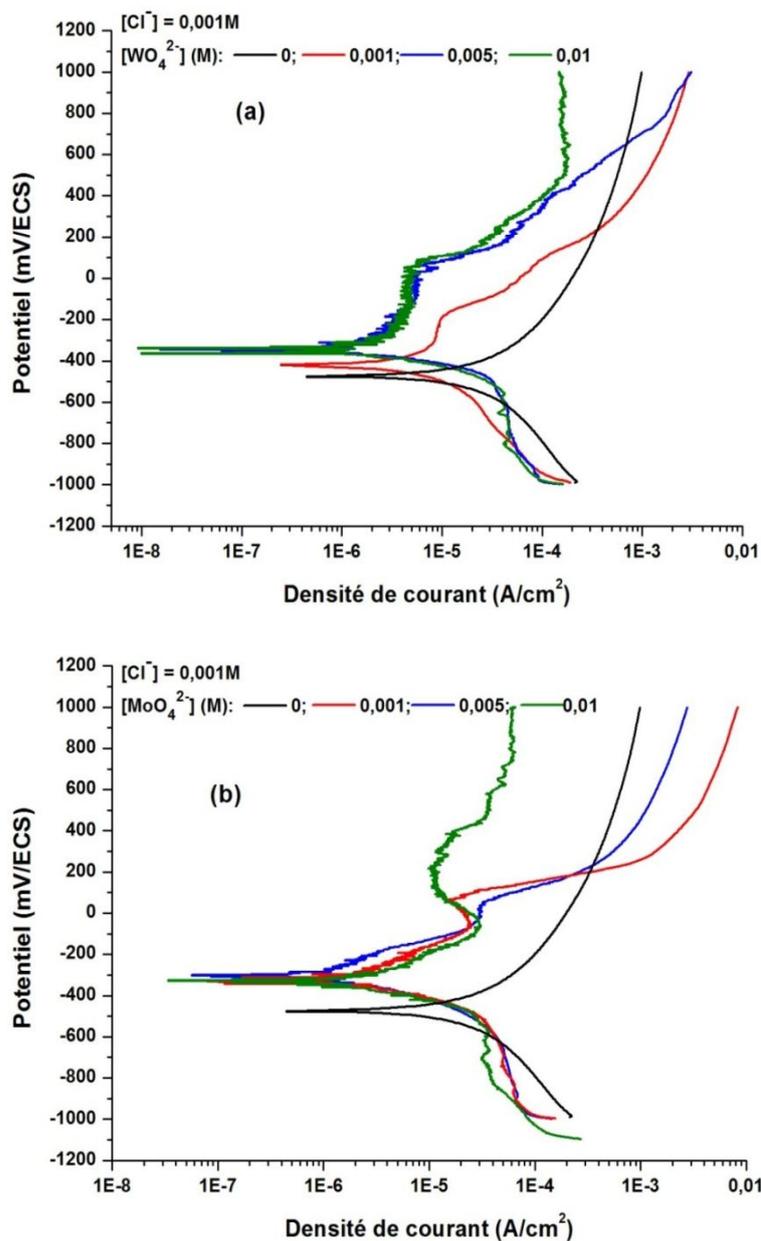


Figure 3. 16 : Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant des chlorures et des : (a) tungstates ; (b) molybdates pour différentes concentrations.

Cependant, on constate un déplacement significatif du potentiel de piqûration proportionnels à la concentration des oxyanions. Ces inhibiteurs de corrosion parviennent à se polymériser suite à la consommation des protons H^+ . La polymérisation des oxyanions permet de bloquer la dissolution du matériau au niveau des piqûres [69].

3.2.1.3.2. Les bicarbonates & les carbonates

Le comportement des carbonates et des bicarbonates en solution est régi par des équilibres qui dépendent essentiellement du pH (1. 30) et (1. 31). A partir de ces réactions d'équilibre que nous avons détaillé au chapitre 1, nous pouvons prévoir que les solutions des bicarbonates devraient déplacer le pH aux environs de 8, alors que les solutions des carbonates devraient être plus alcalines et certainement plus inhibitrices vis-à-vis de la corrosion.

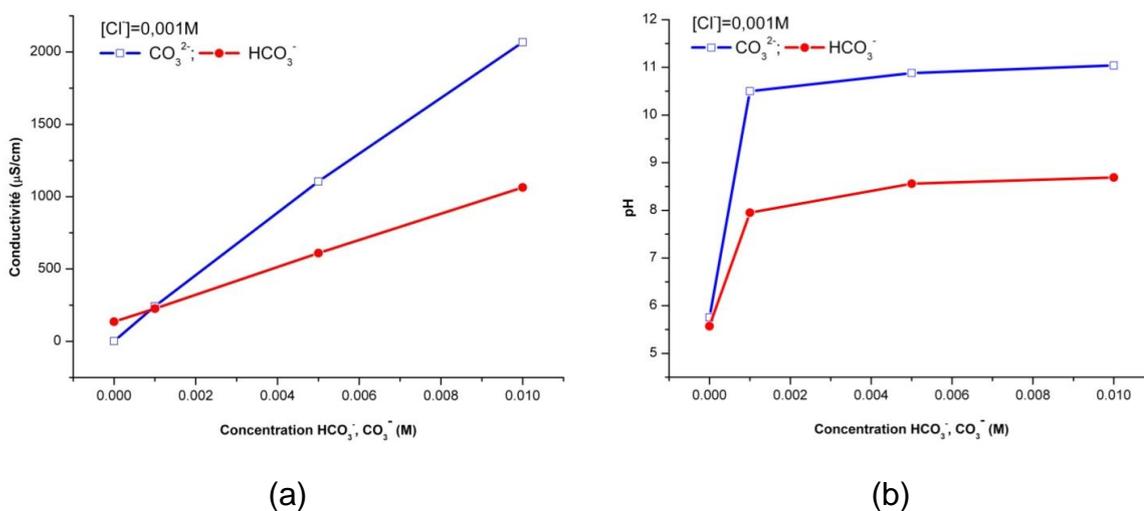


Figure 3. 17: Evolution de la conductivité ionique (a) et du pH (b) en fonction de la concentration des HCO_3^- et des CO_3^{2-}

La (figure 3. 17), illustre l'évolution de la conductivité ionique et du pH des sels sodiques des carbonates et des bicarbonates. Nous constatons que l'évolution du pH atteint un maximum de 8 pour les bicarbonates, et elle atteint un maximum de 10,50 pour les ions carbonates ce qui confirme nos prévisions. Quant à la conductivité ionique, elle évolue d'une façon linéaire reflétant la dissolution totale des sels. Nous observons que les solutions des carbonates sont plus conductrices que celles des bicarbonates en raison de la faible mobilité ionique des ions bicarbonates.

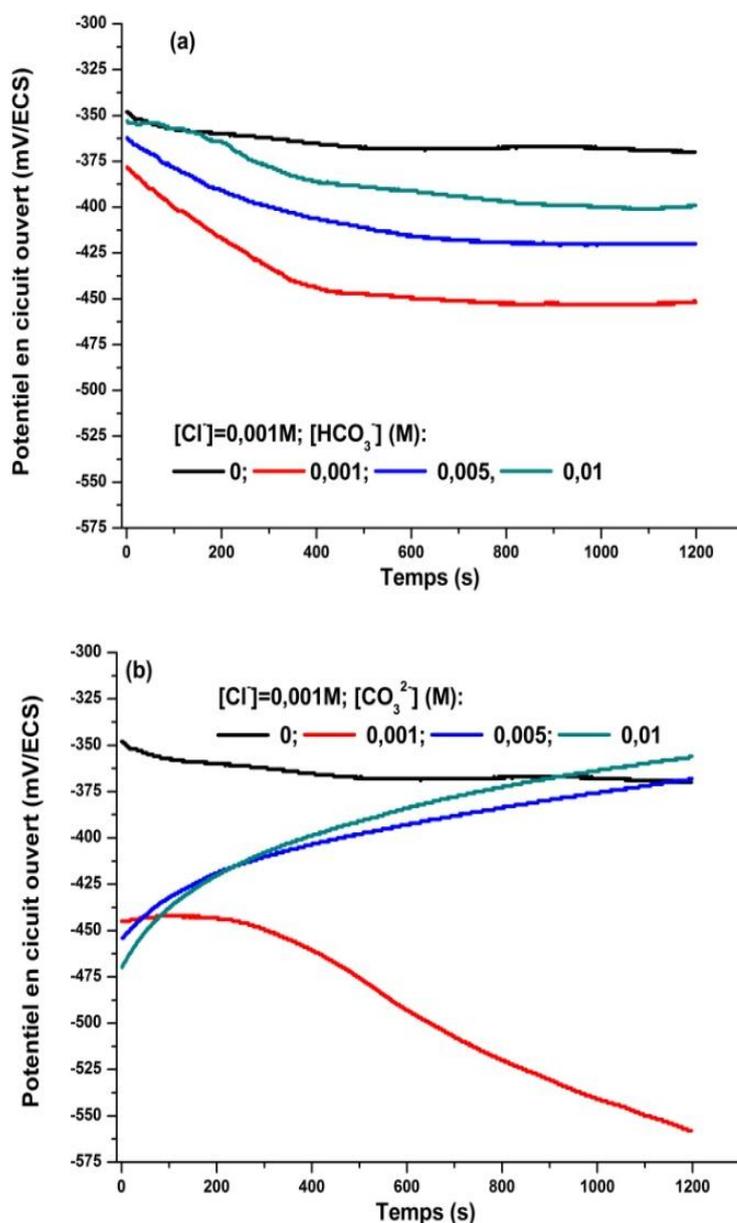


Figure 3. 18: Evolution du potentiel en circuit ouvert fonction du temps pour différentes concentrations de : (a) bicarbonates, (b) carbonates

Sur la (figure 3. 18), nous avons présenté l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier, pour différentes concentrations des carbonates et des bicarbonates.

Dans le cas d'une faible concentration des bicarbonates $10^{-3}M$, nous constatons une diminution du potentiel en circuit ouvert vers les zones cathodiques, ce qui rend la surface du matériau plus vulnérable à la corrosion généralisée. Ce comportement des bicarbonates est expliqué par les réactions chimiques citées au chapitre 1 : à savoir la réaction de réduction de l'oxygène dissout, et la réaction de

dissolution des bicarbonates dans l'eau. En effet, la dissolution des sels de bicarbonates produit des ions hydroxydes, ce qui limite la réduction de l'oxygène dissout, et les réactions anodiques.

Par ailleurs, nous remarquons que l'augmentation de la concentration des ions bicarbonates en solution déplace le potentiel E_{co} anodiquement. L'augmentation additionnelle des ions bicarbonates augmente le pH de la solution mais le potentiel en circuit ouvert reste toujours inférieur à celui de l'acier plongé dans une solution ne contenant que des chlorures.

En ce qui concerne les ions carbonates, le potentiel en circuit ouvert se place cathodiquement à celui de la solution ne contenant que des chlorures. Une concentration de $10^{-3}M$ des ions carbonates rend l'acier plus vulnérable et déplace le potentiel aux environs de -550 mV/ECS. Ce comportement est similaire à celui des ions bicarbonates, les carbonates produisent des ions hydroxydes qui freinent la réduction de l'oxygène à l'interface.

Une augmentation des ions carbonates au-delà de $10^{-3}M$ déplace le potentiel E_{co} vers des valeurs anodiques. Toutefois, ce déplacement anodique reste inférieur au potentiel E_{co} observé en l'absence de carbonates. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du pH qui réduit les réactions anodiques.

Sur la (figure 3. 19), nous avons rassemblé les voltamogrammes de l'acier au carbone en contact avec différentes concentrations des ions bicarbonates et des ions carbonates.

Nous remarquons sur les courbes voltamétriques et en présence des ions bicarbonates à une concentration de $0,01M$, que le potentiel de corrosion se déplace cathodiquement aux environs de -700 mV/ECS. Ce déplacement est dû au blocage de la réduction de l'oxygène, comme nous l'avons déjà expliqué au paragraphe précédent. Pour une concentration de $10^{-2}M$ de bicarbonate, on constate la présence de deux pics de courants anodiques. Selon Legrand et al, ces deux pics reflètent la dissolution du fer en Fe^{2+} et l'oxydation des ions ferreux en ions ferrique Fe^{3+} respectivement. Ces derniers précipitent sous forme de $Fe(OH)_3$, et qui évolueraient en magnétite Fe_3O_4 ou bien en rouilles vertes [120].

Quelque soit la concentration des ions bicarbonates aux environs du potentiel de corrosion, le balayage en potentiel montre une augmentation de la densité de

courant aux environs de 0 mV/ECS. Cette augmentation de la densité de courant, qui provient du déclenchement de la piqûration, prouve le faible caractère inhibiteur des bicarbonates. Les ions bicarbonates n'interviennent pas efficacement pour inhiber l'initiation ou la propagation des piqûres. C'est pour cette raison qu'on n'observe pas de déplacement anodique du potentiel de piqûration [81].

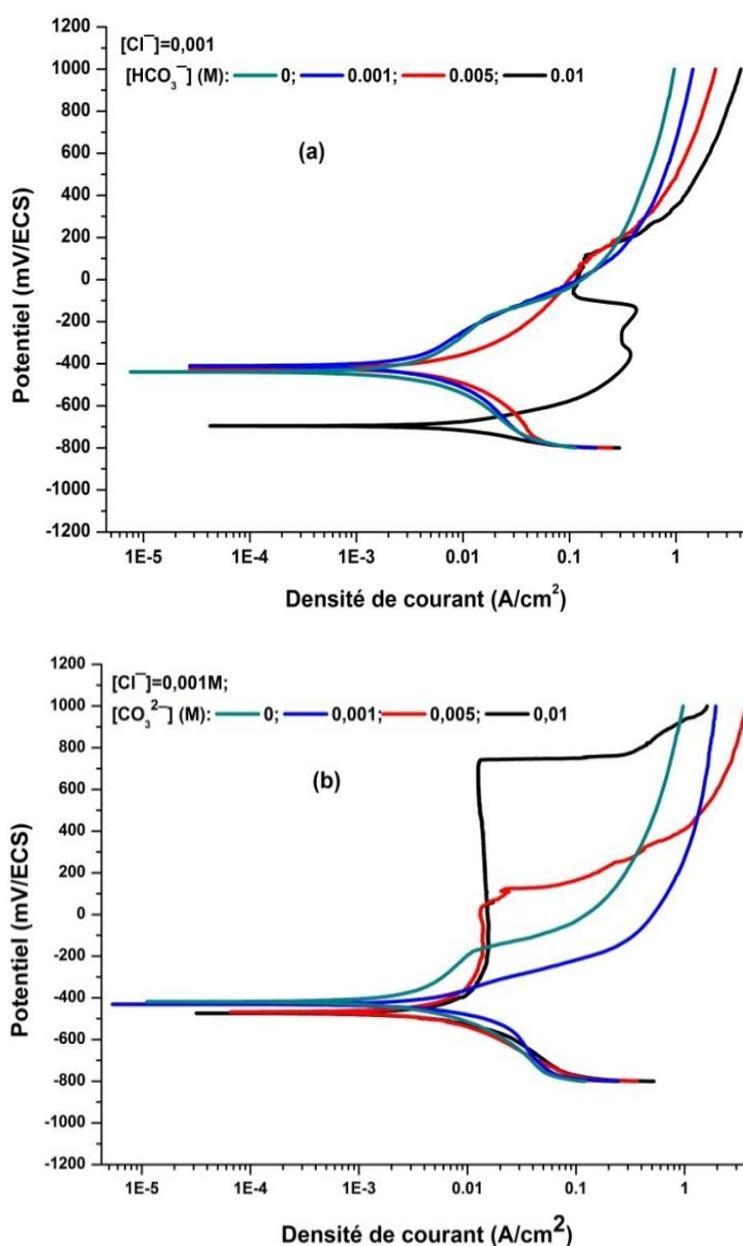


Figure 3. 19 : Voltammogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant des chlorures et des : (a) HCO_3^- ; (b) CO_3^{2-}

Dans le cas des carbonates, nous observons que, la concentration n'a pas d'effet sur le potentiel de corrosion qui se situe à -500 mV/ECS. Contrairement aux ions bicarbonates, on constate un déplacement anodique substantiel du potentiel de piqûration proportionnel à la concentration des ions carbonates. Par ailleurs, une faible concentration des carbonates serait plutôt nuisible dans la mesure où on observe une piqûration beaucoup plus précoce qu'en absence des carbonates. Il a été en effet rapporté que la présence des ions carbonates favorise la formation de carbonates de fer FeCO_3 à faibles potentiels [81].

3.2.2. Etude électrochimique du système acier/argile/solution aqueuse

Dans cette partie du travail, on s'intéresse au comportement électrochimique de l'acier au carbone recouvert de bentonites Mag et Mos dans une solution aqueuse. L'étude menée concerne en premier lieu, la validation du montage électrochimique que nous avons proposé, afin de s'assurer de la reproductibilité des expériences. Après cela, nous nous sommes intéressés au comportement électrochimique de l'acier recouvert par les deux bentonites, ainsi que l'influence de la température et de la concentration des chlorures en solution.

3.2.2.1. Comportement électrochimique du système acier/argile/solution

De nombreux montages sont proposés par littérature pour l'étude du comportement électrochimique de l'interface acier/argile. F A Martin et al, proposent un montage électrochimique à trois électrodes où la contre électrode renferme une électrode de travail en acier entourée d'argile compactée. La solution qui circule à l'intérieur de la contre électrode est en contact avec l'électrode de référence placée dans une enceinte à part [59]. Le montage proposé par M Barbalat et al, consiste à utiliser trois électrodes plongées dans une argile humidifiée à 40% [122]. M Jeannin et al, proposent un montage électrochimique classique, à trois électrodes avec une couche d'argile déposée sur l'électrode de travail en utilisant une suspension argileuse dans l'éthanol. Celle-ci est placée horizontalement dans la cellule électrochimique [123]. D'autres travaux s'intéressent non pas aux comportements électrochimiques, mais à l'effet de l'argile sur la surface de l'acier dans des différentes conditions d'humidité et de température. [124, 125].

Le montage électrochimique que nous avons proposé pour l'étude du comportement de l'acier recouvert de bentonite est constitué de trois électrodes : électrode de référence au calomel saturé, une feuille de platine qui sert comme étant une contre électrode, et une électrode de travail. Cette dernière est la même électrode que nous avons utilisé lors de l'étude électrochimique de l'acier dans un milieu aqueux, seulement que nous avons recouvert la surface de l'acier exposée à la solution d'étude par une pâte argileuse (figure 2. 6). L'ensemble de ces trois électrodes est plongé dans une cellule thermostatée. L'électrode de travail est placée horizontalement, ce qui permet à la pâte argileuse de rester en contact avec la surface de l'acier.

La validation du montage électrochimique se confirme à travers la reproductibilité des expériences. Pour cela, nous avons examiné la reproductibilité des voltamogrammes en variant, l'épaisseur de la couche argileuse ainsi que la nature de la solution qu'on utilise pour la préparation de la pâte argileuse. Les résultats de ces deux investigations sont présentés sur la (figure 3. 20) et la (figure 3. 21) respectivement.

Sur la (figure 3. 20), nous avons présenté l'effet de la variation de l'épaisseur de Mag-Na sur les voltamogrammes du système acier/argile/solution.

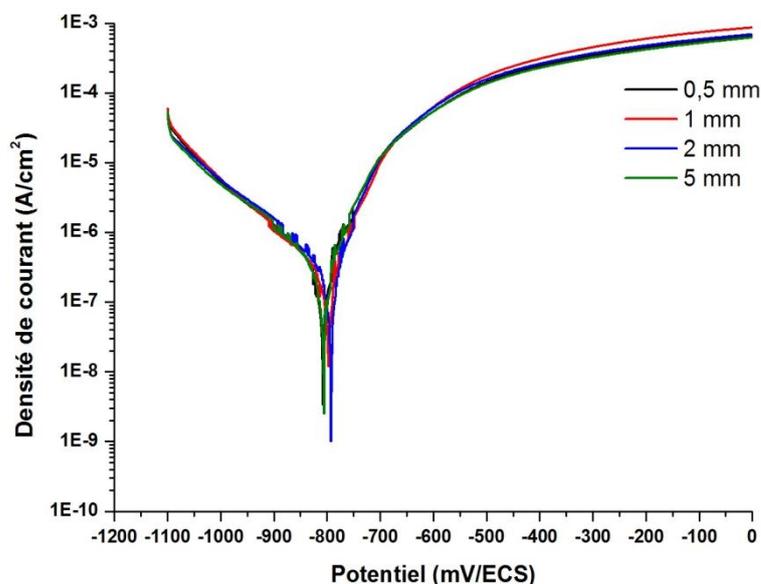


Figure 3. 20 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert d'une couche d'argile Mag-Na de différentes épaisseurs dans une solution de NaCl 0,01M.

De cette figure, on constate une parfaite reproductibilité et une superposition des voltamogrammes pour une épaisseur de Mag-Na qui varie entre 0,5 et 5 mm. Sur cette même figure on remarque un déplacement cathodique du potentiel de corrosion, qui est aux environs de - 800 mV/ECS, par rapport au potentiel de corrosion de l'acier dans un milieu aqueux, qui se situe aux environs de - 400 mV/ECS.

Sur la (figure 3. 21), nous avons rassemblé les voltamogrammes qui reflètent l'effet de la nature de la solution utilisée lors de la préparation de la pâte argileuse. Ces courbes ont été obtenues après avoir mouillé au préalable l'argile par de l'eau desionisée ou bien par une solution de NaCl, et ce après une courte et une longue durée de mouillage. Sur cette figure on observe une superposition des voltamogrammes qui ne dépend ni de la nature de la solution utilisée pour le mouillage de l'argile ni du temps met après le mouillage. Quant au potentiel de corrosion, il est toujours à un potentiel plus catodique par rapport au potentiel de corrosion dans un milieu aqueux.

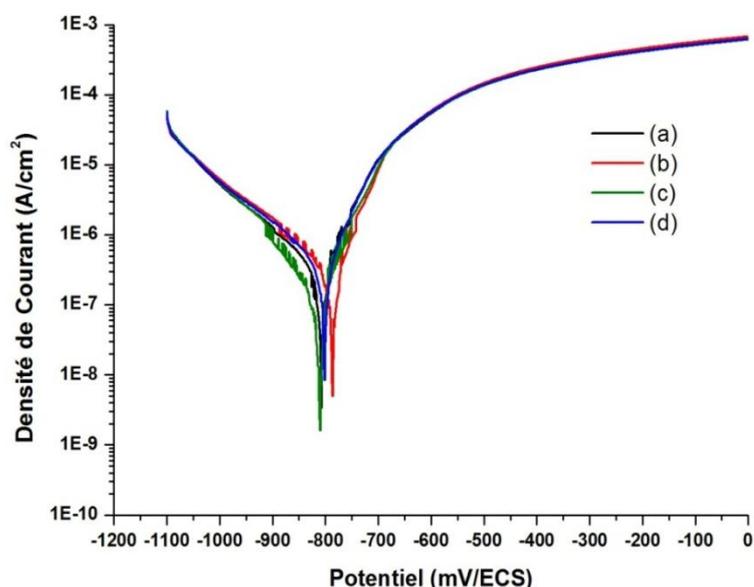


Figure 3. 21: Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par Mag-Na dans une solution NaCl 0,01M avec différents de types de mouillage : (a) eau d'ionisée, (b) NaCl 0,01M, (c) 48heures de mouillage eau d'ionisée, (d) 48heures de mouillage NaCl 0,01M.

A partir des deux figures précédentes, on peut dire que cette disposition de la bentonite sur l'acier permet d'avoir un transfert de charge entre la solution et la

surface de l'acier. La superposition des voltamogrammes nous a permis de s'assurer de la reproductibilité des expériences. Pour la suite de notre travail, nous avons fixé l'épaisseur de la bentonite à 0,5 mm.

Le déplacement cathodique remarqué du potentiel de corrosion est attribué à la diminution du courant généré par les réactions cathodiques issues de la réduction de l'oxygène. Pour examiner l'effet de l'oxygène dissout sur le déroulement des réactions électrochimiques à l'interface acier/ argile, nous avons mené une série d'expériences électrochimiques en absence et en présence de l'oxygène (figure 3. 22).

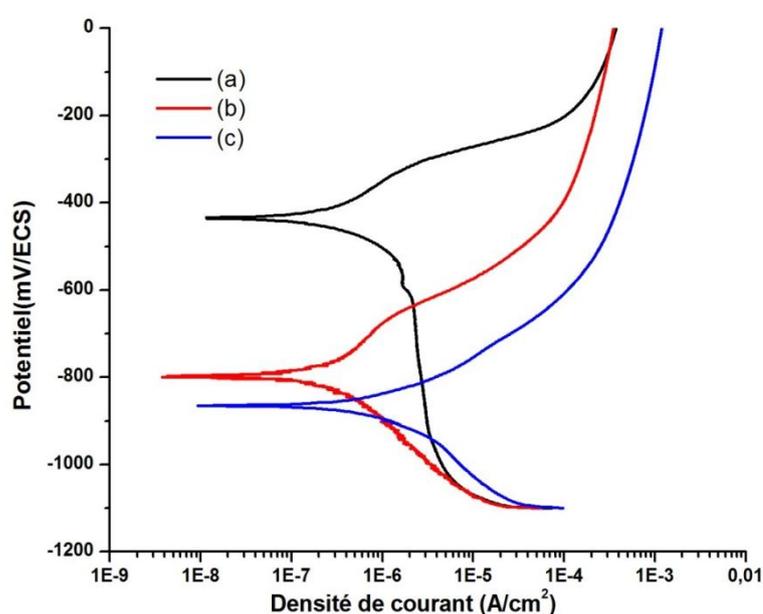


Figure 3. 22 : Voltamogrammes de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 0,01M : (a) sans bentonite, (b) solution désaérée avec N_2 , (c) Mag-Na.

On constate, pour la première situation courbe (a), que le potentiel de corrosion est aux environs - 400 mV/ECS. Dans le second cas, qui correspond à l'absence de l'oxygène dissout, courbe (b), le potentiel de corrosion se déplace cathodiquement d'une façon substantielle aux environs de - 800 mV/ECS. Ce même déplacement du potentiel de corrosion est observé sur la courbe (c). La différence entre le premier, et les deux autres cas est l'absence de la réaction de réduction de l'oxygène. M Jeannin et al, ont attribué ce déplacement cathodique du potentiel de corrosion dans le système acier/argile/solution, au faible pouvoir de diffusion de l'oxygène à travers le film argileux [123].

En absence d'argile, sur les courbes (a) et (b), on remarque une petite bosse du courant anodique après le potentiel de corrosion qui correspond au phénomène de dissolution et de précipitation simultanée des hydroxydes de fer [126]. Cette bosse anodique disparaît en présence d'argile ce qui témoigne de l'influence de l'argile sur les hydroxydes de fer. Ce même comportement électrochimique en présence de Mag-Na est observé pour Mos-Na.

Afin de vérifier ce comportement de l'argile en contact avec l'acier au carbone, nous avons suivi l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier recouvert avec les deux bentonites sodiques dans une solution de NaCl 0,01M. Les résultats sont rassemblés sur la (figure 3. 23).

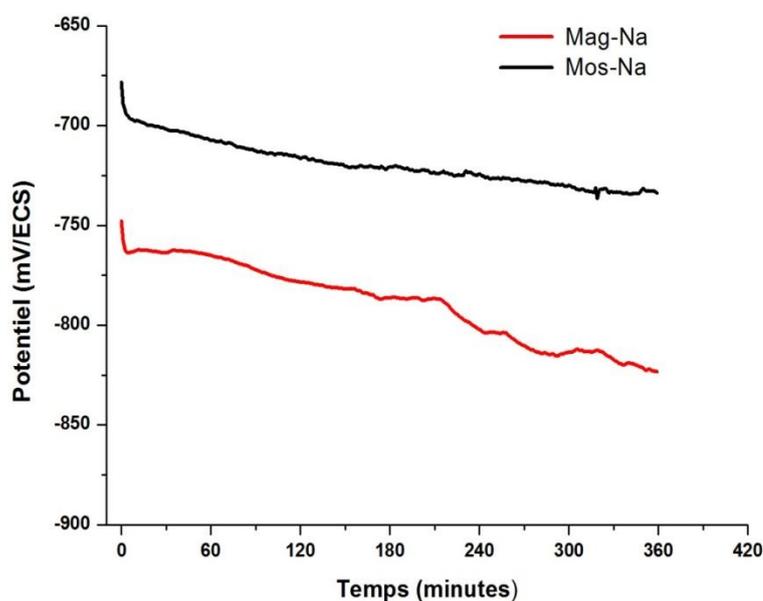


Figure 3. 23: Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier au carbone recouvert de Mag-Na et Mos-Na dans une solution de NaCl 0,01M.

La comparaison des deux courbes présentées sur la (figure 3. 23), avec celle de l'acier en milieu aqueux pour une même concentration de NaCl 0,01 M (figure 3. 11), nous a permis de confirmer le caractère agressif des deux bentonites. Les deux bentonites parviennent à favoriser la dissolution du fer à des potentiels cathodiques très bas, ce qui est plus prononcé pour Mag-Na que Mos-Na.

Les déplacements cathodiques des potentiels en circuit ouvert du système acier/argile/solution indiquent, que l'argile semble de ne pas être seulement un matériau poreux à travers lequel la solution diffuse pour arriver à la surface de

l'acier. Mais l'argile intervient lors des processus électrochimiques qui se déroulent à la surface de l'acier.

Pour confirmer l'agressivité des deux bentonites, nous avons mené des expériences électrochimiques sur le système acier/argile/solution où nous avons substitué les ions chlorures connus pour leur agressivité par les ions borates. Sur la (figure 3. 24), nous avons présenté les voltamogrammes de ces expériences.

Sur la courbe (a) qui correspond à l'acier plongé dans une solution des alcaline des borates, on observe que le potentiel de corrosion se situe anodiquement par rapport au potentiel de corrosion de l'acier recouvert avec Mag-Na dans la solution des borates. Pour la branche anodique de la courbe (b) on observe une augmentation importante de la densité de courant comparé à la branche anodique de la courbe (a).

Dans ces conditions d'absence d'agent piqûrant et un pH alcalin, l'acier au carbone forme un film passif de deux couches stables, la première en contact de l'acier est de Fe_3O_4 , et la couche externe est de γFe_2O_3 [127, 128]. La présence de Mag-Na ne favorise pas la formation de ce film passif ce qui explique la valeur importante de la densité de courant dans la branche anodique.

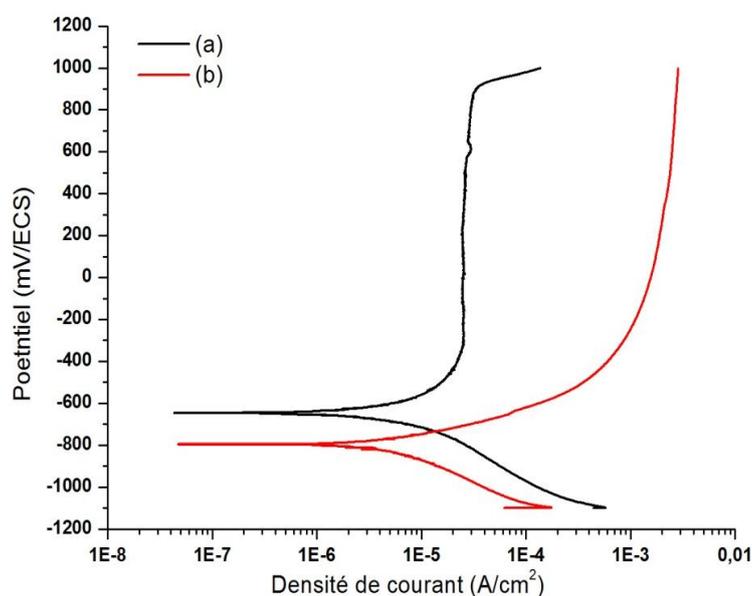


Figure 3. 24: Voltamogramme $i=f(E)$ de l'acier au carbone dans une solution tampon de borate : (a) sans bentonites, (b) Mag-Na.

Sur la (figure 3. 23) nous avons remarqué une différence dans le comportement agressif des deux bentonites Mag-Na et Mos-Na en contact avec l'acier. Afin de

comparer l'agressivité de ces deux bentonites, nous avons rassemblé sur la (figure 3. 25), les courbes voltamétriques de l'acier au carbone dans une solution de 0,01M de NaCl, sans et avec les deux bentonites.

Sur cette figure, on observe que le potentiel de piqûration en absence d'argile, voir (courbe (a)), se situe à un potentiel plus anodique par rapport aux potentiels de piqûration de l'acier en contact avec les deux bentonites, voir (courbe (b) et courbe (c)). De plus, on remarque une augmentation de la densité de courant qui est plus importante dans le cas de l'acier recouvert par Mag-Na et Mos-Na. Ce comportement agressif des argiles a été rapporté par de nombreux auteurs [51, 59].

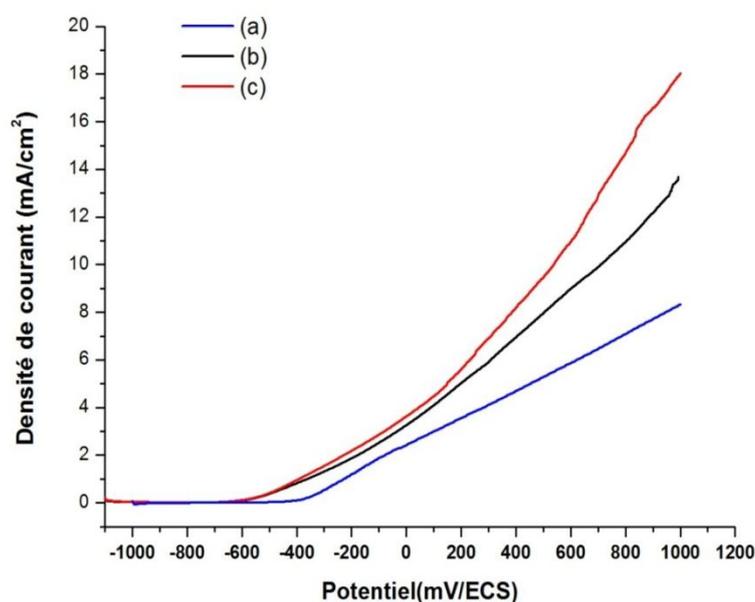


Figure 3. 25 : Voltamogrammes $i=f(E)$ de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 0,01M : (a) sans bentonite, (b) Mos-Na; (c) Mag-Na.

La différence entre les deux bentonites apparaît d'une façon plus remarquable pour des potentiels élevés. Cette différence du comportement électrochimique est due au rapport de la phase montmorillonite dans ces deux matériaux (tableau 3. 1). La montmorillonite offre à la bentonite une capacité d'échange cationique, CEC, importante par rapport aux autres phases. Les ions ferreux dissous de l'acier après le potentiel de corrosion, sont rapidement adsorbés par la montmorillonite. Cette adsorption inhibe la formation des hydroxydes de fer soit en milieu chloruré ou bien en présence des borates.

3.2.2.2. Effet de la CEC sur la corrosivité du système acier/argile/solution aqueuse

La CEC élevée est parmi les propriétés recherchées dans une bentonite pour le stockage des déchets radioactifs. Suite à la dégradation des colis stockés en profondeur la bentonite ayant une CEC élevée parvient à adsorber le maximum de radioéléments. Seulement que cette propriété influe sur la formation et la stabilité du film passif de l'acier au carbone tel que nous constaté dans le paragraphe précédent. Dans ce suit nous voudrions avoir une corrélation entre la CEC et la corrosivité d'une bentonite. Pour cela nous avons mené des expériences électrochimiques sur l'acier au carbone recouvert des deux bentonites traitées par les cations : sodium, calcium et potassium où la CEC de ces échantillons de bentonite varie en fonction des cations compensateurs (tableau 3. 4).

Sur la (figure 3. 26), nous avons présenté les voltamogrammes $i=f(E)$ de l'acier au carbone recouvert par les bentonites Mag-Na, Mag-Ca et Mag-K dans une solution de NaCl 0,01M.

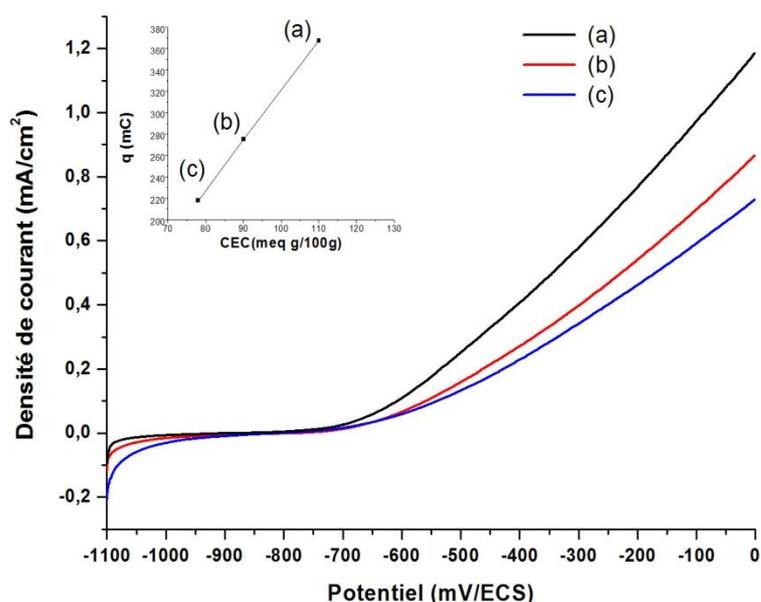


Figure 3. 26 : Voltamogramme $i=f(E)$ de l'acier au carbone recouvert avec des bentonites Mag dans une solution de NaCl 0,01M : (a) Mag-Na, (b) Mag-Ca, (c) Mag-K.

A partir de cette figure, on remarque que le potentiel de piqûration de l'acier en présence des trois bentonites n'est pas influencé par la nature des cations compensateurs. L'augmentation de la densité de courant observée après le potentiel de piqûration est en fait en fonction des cations compensateurs. Sur la

même figure, nous avons présenté les valeurs de la CEC des trois bentonites Mag-Na, Mag-Ca et Mag-K en fonction de l'agressivité de la bentonite exprimée par la quantité de charge qui a traversé le système, q , en milli-coulomb. Le tracé entre les valeurs de la CEC et q , montre une corrélation linéaire avec un facteur de régression de 0,992, et une pente de 0,256.

Sur la (figure 3. 27), nous avons aussi présenté les voltamogrammes $i=f(E)$, de l'acier recouvert par les trois traitements Mos-Na, Mos-Ca et Mos-K. On remarque les mêmes observations concernant le potentiel de piqûration et l'influence des cations compensateurs que Mag. Le tracé de la quantité de charges en fonction de la CEC, montre une corrélation linéaire avec un facteur de régression de 0,999 et une pente de 0,74.

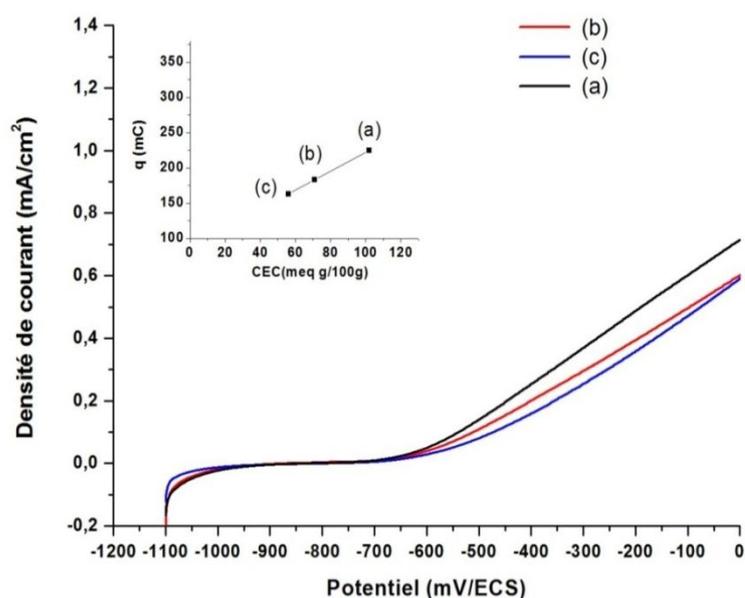


Figure 3. 27 : Voltamogramme $i=f(E)$ de l'acier au carbone avec différents traitements de la bentonite Mos dans une solution de NaCl 0,01M : (a) Mos-Na, (b) Mos-Ca, (c) Mos-K.

A partir des deux corrélations linéaires entre la CEC d'une bentonite et son agressivité, on peut dire que Mag-Na est plus agressive que Mos-Na. La différence des deux pentes montre que la CEC n'est pas le seul facteur responsable sur l'agressivité de l'argile. Les travaux de Balko et al, expliquent le pouvoir des montmorillonites à dissoudre le film passif par l'acidité de Bronsted de la surface des feuillets des montmorillonites [128].

3.2.2.3. Effet de la concentration des chlorures sur le système acier/argile/solution

La corrosion des aciers dans un milieu aqueux ne dépend pas seulement de la nature de l'acier, mais aussi de la nature et la concentration des espèces chimiques qui existent dans le milieu électrolytique. Dans le paragraphe 3.2.1.1, nous avons constaté que l'augmentation de la concentration des ions chlorures dans milieu aqueux est accompagnée par un changement de la densité de courant des branches anodiques et cathodiques.

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés à examiner l'effet de l'augmentation de la concentration de la solution électrolytique pour le système acier/argile/solution, en utilisant NaCl et CaCl₂ séparément.

La (figure 3. 28), présente l'effet de l'augmentation de la concentration du sel NaCl sur les courbes voltamétriques pour le système acier/argile/solution. Nous constatons que l'augmentation de la concentration de NaCl ne modifie pas les allures des courbes et les potentiels de corrosion. Contrairement au milieu aqueux où le potentiel de corrosion varie selon la concentration de NaCl.

En effet, l'augmentation de la concentration de NaCl fait chuter la concentration de l'oxygène dissout qui provoque un léger accroissement du courant cathodique [116]. Concernant les branches anodiques, l'augmentation de la concentration du sel NaCl fait accroître la densité de courant en présence de Mag-Na et Mos-Na. Cette augmentation de courant anodique reflète l'aspect poreux de la bentonite ainsi que sa faible réactivité aux anions tels que les chlorures. Sur la même figure on remarque que quelque soit la concentration des ions chlorures en solution, la piqûration se déclenche au même potentiel $E_{\text{pit}} = -700 \text{ mV/ECS}$.

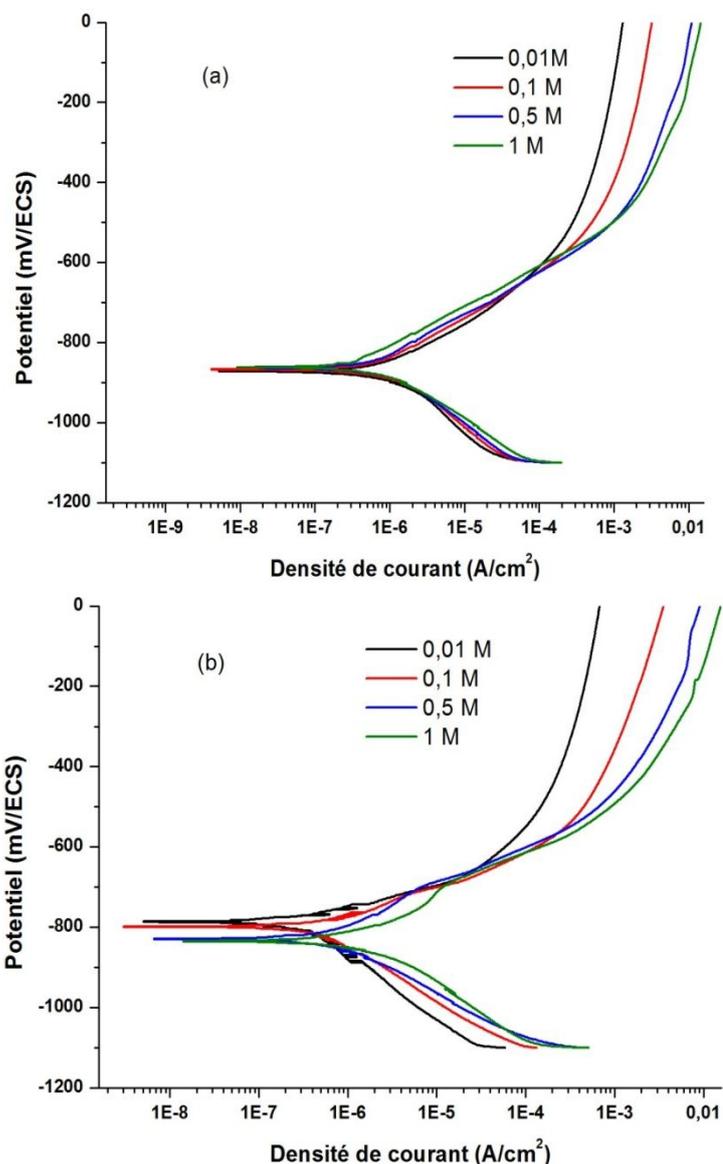


Figure 3. 28 : Voltamogrammes de l'acier au carbone entouré par : (a) Mag-Na, (b) Mos-Na dans différentes concentration de solution NaCl.

Afin de bien visualiser l'effet des ions chlorures sur les courbes voltamétriques de l'acier recouvert de Mag-Na et Mos-Na, nous avons présenté sous forme d'histogramme, la densité de courant qui correspond au potentiel 0mV/ECS en fonction de la concentration du sel NaCl, (figure 3. 29).

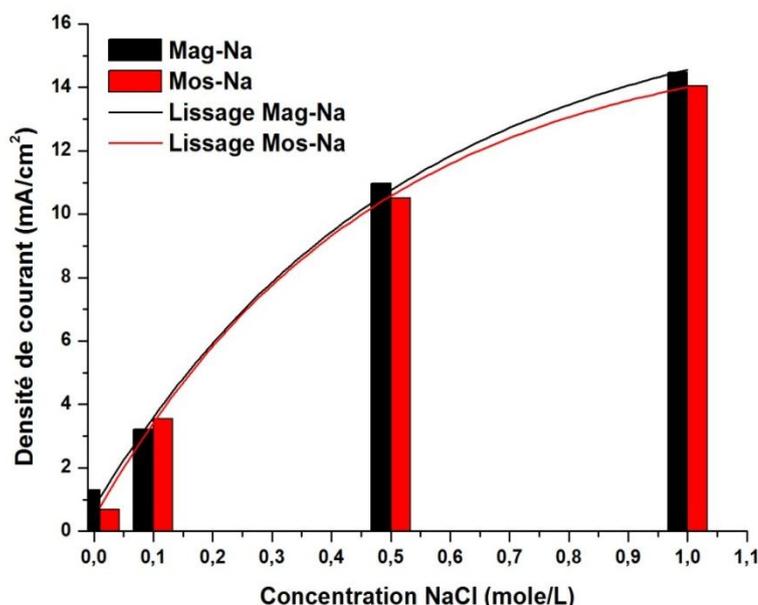


Figure 3. 29: Histogramme de la relation entre la densité de courant à 0mV/ECS et la concentration de NaCl.

Nous observons que, pour une faible concentration de NaCl 0,01 M, la densité de courant à 0 mV/ECS de l'acier au carbone recouvert de Mag-Na est supérieure à celle de l'acier recouvert de Mos-Na, en raison de l'agressivité de Mag-Na. En augmentant la concentration du NaCl, cette différence d'agressivité a tendance à disparaître. Nous avons ajouté aux histogrammes deux courbes de lissage qui relient la densité de courant à la concentration de NaCl. On remarque que les lissages suivent une forme exponentielle, montrant le pouvoir de passivation de ce type de matériau.

Sur la (figure 3 .30), nous avons présenté les courbes voltamétriques de l'acier au carbone recouvert par Mag-Na et Mos-Na dans différentes concentrations de CaCl_2 . Sur cette figure, on remarque que le potentiel de corrosion n'est pas influencé par la nature des cations Ca^{2+} ou Na^+ de la solution électrolytique, il se situe aux environs de - 800 mV/ECS, pour les deux bentonites. On observe une augmentation de la densité de courant cathodique telle qu'elle a été observée dans le cas de NaCl.

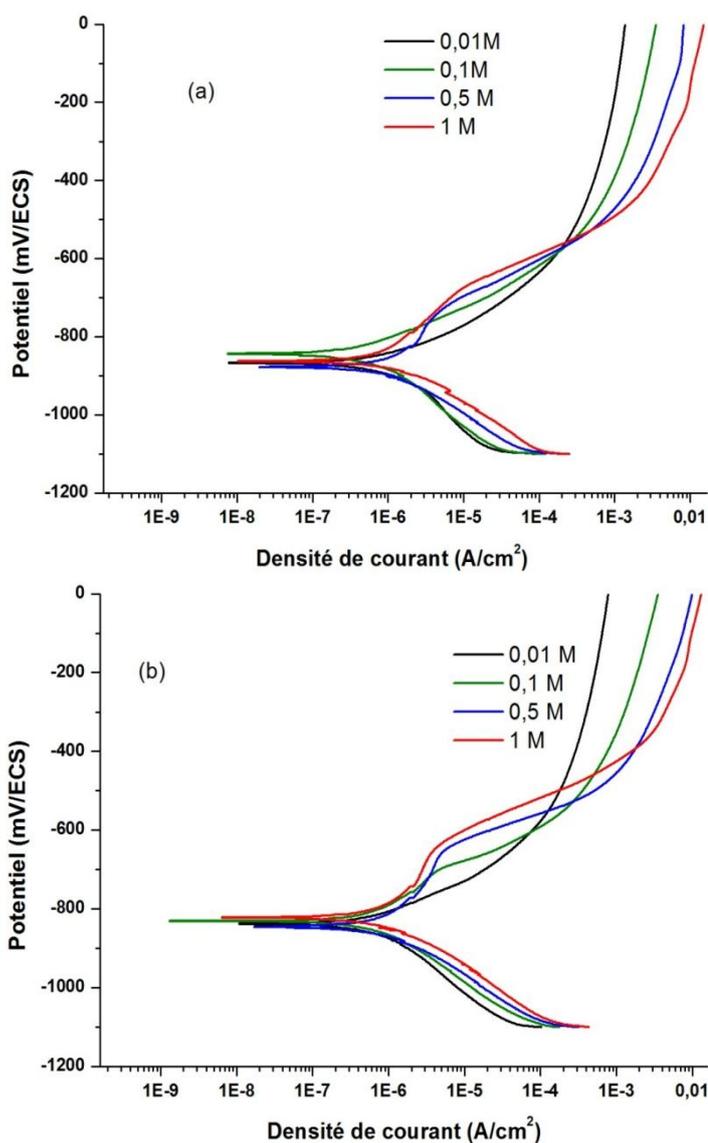


Figure 3. 30 : Voltamogrammes de l'acier au carbone entouré par: (a) Mag-Na, (b) Mos-Na dans différentes concentration de solution CaCl₂.

Sur les branches anodiques des voltamogrammes, on constate une augmentation de courant en fonction de la concentration du sel CaCl₂. Aux environs de -600 mV/ECS, on observe une bosse qui est plus importante dans le cas des hautes concentrations de CaCl₂ pour les deux bentonites. Cette bosse présente une résistance à la piqûration de l'acier avant que le potentiel soit plus anodique. Contrairement aux ions Na⁺, les ions Ca²⁺ parviennent à s'associer au film passif via un échange cationique entre le Ca²⁺ et H⁺, ce qui rend le film passif plus résistant [129]. Cette substitution dans le film passif permet d'observer un faible déplacement du potentiel de piqûration.

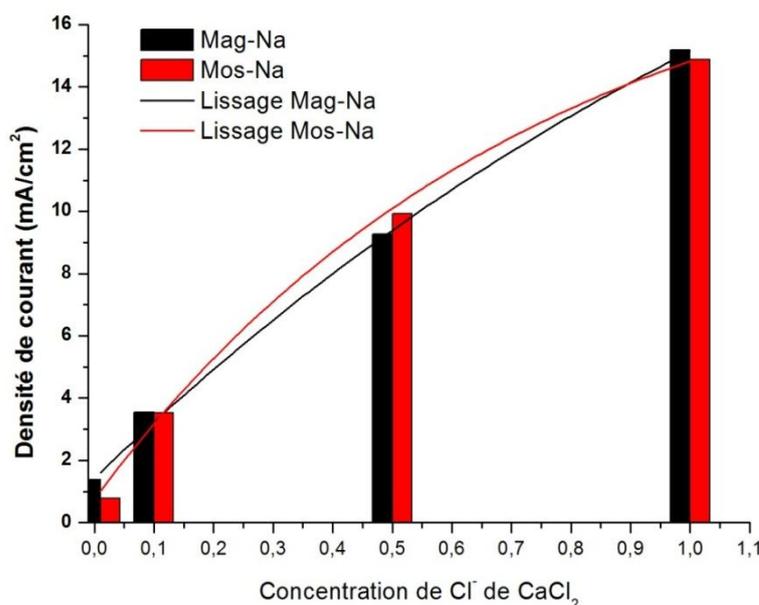


Figure 3. 31 : Histogramme de la relation entre la densité de courant à 0mV/ECS et la concentration de CaCl₂.

Sur la (figure 3. 31), Nous avons présenté sous formes des histogrammes la densité de courant de l'acier au carbone recouvert par les deux bentonites Mag-Na et Mos-Na au potentiel 0 mV/ECS en fonction de la concentration du sel CaCl₂. On remarque que pour les faibles concentrations de CaCl₂, la densité de courant dans le cas de Mag-Na est supérieure à Mos-Na. Les courbes de lissage que nous avons tracé présentent une forme exponentielle comme pour le cas de NaCl. Si on compare les deux figures (figure 3. 29) et (figure 3. 31), on ne remarque pas de différence entre l'agressivité de NaCl et CaCl₂ pour le système acier/argile/solution malgré la particularité de Ca²⁺. Dans un milieu aqueux et en absence d'argile, la présence des ions Ca²⁺ est considérée autant qu'un inhibiteur de corrosion [129].

3.2.2.4. Effet de la température

La température du milieu est un facteur influant sur les vitesses des réactions qui se passent à l'interface de l'acier. Dans le cas du stockage profond des déchets radioactifs la température du milieu est aux environs de 90°C pour une centaine d'années. Pour l'acier dans un milieu aqueux et en présence d'agent piqûrant la température accélère la dissolution du fer après le potentiel de corrosion.

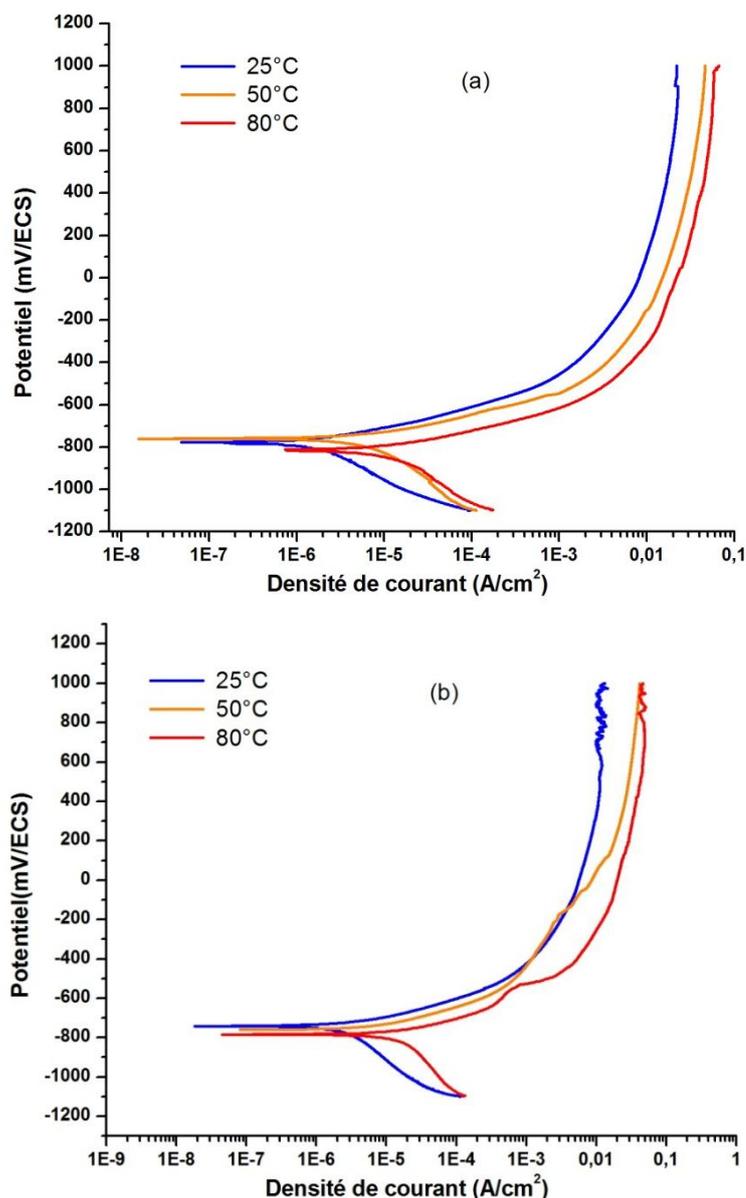


Figure 3. 32: Voltammogrammes de l'acier au carbone entouré de bentonites sodique dans une solution de NaCl 0,01M pour différentes température : (a) Mag-Na, (b) Mos-Na.

Sur la (figure 3. 32), nous avons présenté les voltammogrammes du système acier/argile/solution pour Mag-Na et Mos-Na pour différentes températures. De cette figure, on remarque que l'augmentation de la température parvient accroître la densité du courant cathodique en raison de la réduction de la quantité de l'oxygène dissout dans la solution. En parallèle, l'augmentation de la température incite une élévation de la densité de courant des branches anodiques. La température active les réactions qui se déroulent à l'interface à travers

l'accélération de la réactivité des ions chlorures, mais aussi elle améliore le pouvoir d'adsorption de l'argile.

Pour une température qui avoisine les 80°C, les ions ferreux qui passent en solution ne se transforment pas en magnétite (Fe_3O_4), car ils sont rapidement adsorbés par une bentonite activée sous l'effet de la température du milieu.

Pour un potentiel de 1000mV/ECS la valeur de la densité de courant de Mag-Na reste supérieure à celle de Mos-Na pour une concentration de NaCl de 0,01M. Sous l'effet de la température, on constate une augmentation de l'agressivité sans changement de l'ordre de l'agressivité entre Mag-Na et Mos-Na.

3.3. Effet des ions ferreux sur la bentonite

L'intégrité du confinement des déchets radioactifs dans les couches géologiques profondes est basée sur le comportement de chaque barrière à long terme. La saturation des galeries souterraines en eau accélère le processus de corrosion des conteneurs. Comme nous l'avons détaillé dans les paragraphes précédents, les ions Fe^{2+} issus de la dissolution de l'acier au carbone sont rapidement adsorbés par la bentonite. Un équilibre s'établit entre le conteneur et la bentonite pour donner naissance à un film passif de magnétite et hématite [59].

Dans certaines études, il a été rapporté que l'adsorption des ions Fe^{2+} sur les smectites qui constituent les bentonites se fait par une substitution des cations [130]. Cette adsorption induit la réduction du Fe^{3+} qui se trouve dans les sites octaédrique des smectites, conduisant à une déstabilisation de cette dernière et l'apparition d'une nouvelle phase geleuse néoformée appelée « berthierine » riche en Fe^{3+} [131, 132, 133].

Pour arriver à comprendre l'effet de Fe^{2+} sur les propriétés des bentonites, nous avons appliqué une méthode qui consiste à remplacer le Fe^{2+} par le Fe^{3+} . Cette a été utilisée par J Manjanna et al, en raison de la grande instabilité de Fe^{2+} [134].

Dans ce qui suit nous nous sommes intéressés aux propriétés d'adsorption, gonflement, stabilité thermique, et comportement électrochimique des bentonites-Fe(III).

3.3.1. Caractérisation DRX des bentonites-Fe(III)

L'échange d'un cation par un autre dans une structure argileuse pourrait modifier les propriétés de cette argile suite à une modification des paramètres cristallins. Ces modifications dépendent de la nature des cations échangés.

Sur la (figure 3. 33), nous avons rassemblé les diffractogrammes des échantillons de Mag et Mos traités pour différentes concentrations de FeCl_3 . Sur cette figure, nous avons rapporté les raies d_{001} de la montmorillonite pour chaque traitement.

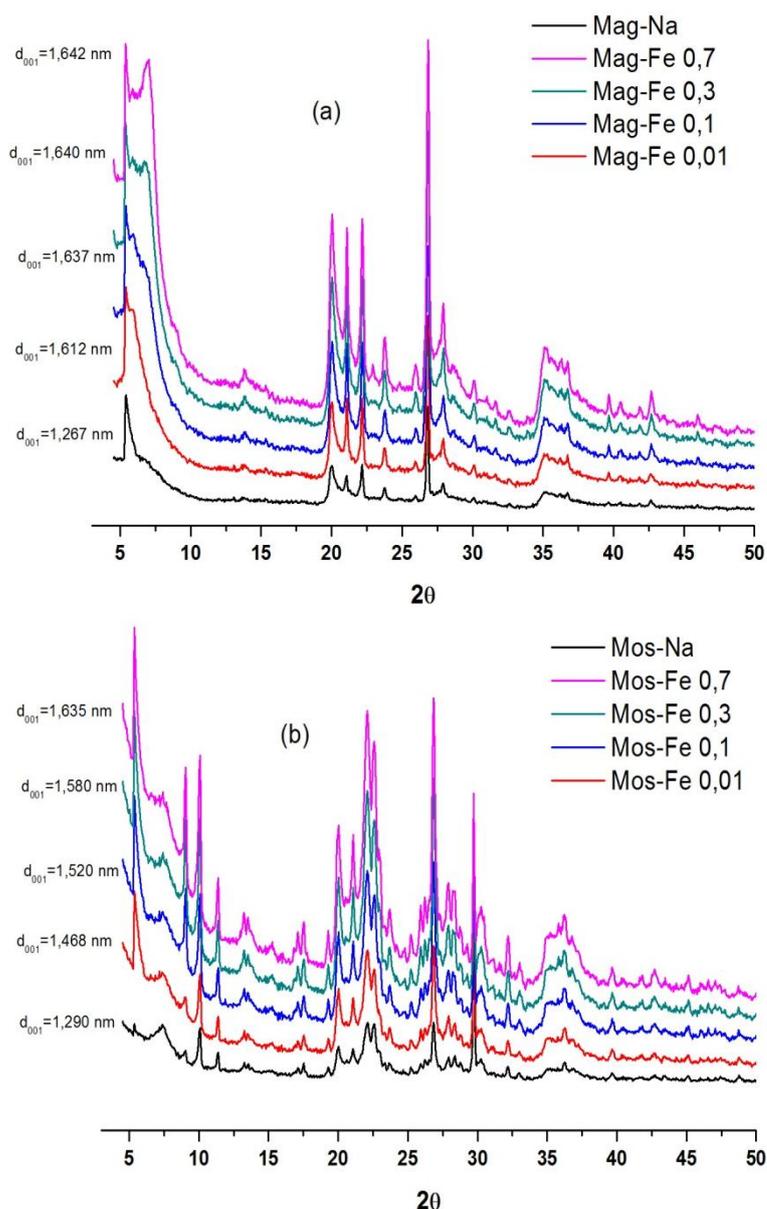


Figure 3. 33: Diffractogrammes des bentonites traitées par différentes concentration de FeCl_3 : (a) Mag, (b) Mos.

Sur ces diffractogrammes, on n'observe pas de nouvelles phases telles que la berthierine qui selon certaines études apparaîtrait suite à un traitement par Fe^{2+} , ou d'autres phases liées aux ions Fe^{3+} comme la magnétite. Le traitement par les ions Fe^{3+} des deux bentonites n'a pas modifié les positions des angles de diffraction sur les diffractogrammes. Quant aux distances basales d_{001} de la phase montmorillonite, on note une augmentation au fur et à mesure que la concentration de la solution FeCl_3 augmente. Les ions Fe^{3+} provoquent un écartement des feuillets en raison de la différence des rayons $r(\text{Fe}^{3+}) > r(\text{Na}^+)$. En effet, il a été rapporté, que de très faibles quantités de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et FeOOH peuvent exister dans les échantillons de bentonite-Fe(III), en raison de la faible solubilité des ions Fe^{3+} conduisant à une précipitation inévitable lors du rinçage des bentonites-Fe(III) [59]. Ces substances ferriques n'apparaissent pas sur nos diffractogrammes.

3.3.2. Variation propriétés des bentonites-Fe(III)

La CEC d'une bentonite dépend non seulement des proportions des phases argileuses mais aussi de la nature des cations compensateurs telle que nous l'avons détaillé au paragraphe 3.1.3. L'adsorption de Fe^{3+} sur les deux bentonites se fait par un échange ionique des cations compensateurs tel que : Na^+ , Ca^{2+} ...etc.

Sur le (tableau 3. 6), nous avons rassemblé les valeurs de la CEC et de la surface spécifique SS, pour les deux bentonites-Fe(III) et pour différentes concentrations de FeCl_3 .

On remarque pour les deux bentonites que la CEC et la SS diminuent lorsque la concentration de FeCl_3 augmente. Généralement cette diminution s'arrête au delà d'une concentration de 0,1 M de FeCl_3 .

La réduction du pouvoir d'échange cationique des bentonites-Fe(III) est due: (1) à la forte affinité des ions Fe^{3+} en raison de leur grande charge positive (2) à la faible solubilité des ions Fe^{3+} suite à l'échange ionique avec MB, et (3) l'acidité des solutions de FeCl_3 qui favorise la dissolution de l'argile. La présence d'une proportion importante de Fe(III) dans la structure de l'argile favorise la floculation,

ce qui limite l'échange cationique au sein de l'argile à partir d'une concentration de 0,1M de FeCl_3 [134].

L'adsorption des ions ferriques ou ferreux sur la bentonite engendre une réduction de leur pouvoir d'adsorption des cations. Dans la perspective d'une configuration de stockage des déchets radioactifs, une argile renfermant des ions de fer issus de la corrosion des conteneurs en acier, verrait ces capacités de rétention des radionucléides réduites. Ceci étant, certaines études ont confirmé par ailleurs que les oxydes de fer peuvent également adsorber les radionucléides [135].

Tableau 3. 6 : Tableau comparatif des valeurs de la CEC et SS des bentonites chargées et non chargées par le fer

Echantillons	CEC (meq/100g)	SS (m ² /g) BM
Mag-Na	110,48	709,86
Mag-Fe 0,01	85,80	673,14
Mag-Fe 0,1	39,00	305,97
Mag-Fe 0,3	39,00	305,97
Mag-Fe 0,7	39,00	305,97
Mos-Na	102,40	489,56
Mos-Fe 0,01	46,80	367,17
Mos-Fe 0,1	31,20	244,78
Mos-Fe 0,3	31,20	244,78
Mos-Fe 0,7	31,20	244,78

3.3.3. Comportement thermodynamique des bentonites-Fe(III)

L'influence des cations adsorbés sur les paramètres cristallins et le pouvoir d'adsorption peut s'étendre au comportement thermodynamique des argiles comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1.6.

Sur la (figure 3. 34), nous avons rassemblé les diagrammes DSC des deux bentonites-Fe(III) pour différentes concentrations de FeCl_3 .

Sur cette figure, on remarque que l'apparition des deux phénomènes de déshydratation et déhydroxylation des bentonites-Fe(III) se fait à la même température que les bentonites-Na. Concernant la déshydratation des bentonites-

Fe(III), on remarque une augmentation dans la consommation de chaleur au fur et à mesure que la concentration de FeCl_3 augmente. Une augmentation du débit de chaleur reflète l'endurance du rattachement des molécules d'eau dans les bentonites-Fe(III), en raison de la charge élevée des ions Fe^{3+} [134].

A une concentration supérieure à 0,1M de FeCl_3 , on remarque que la déshydratation de Mag-Fe(III) se fait en deux étapes au lieu de trois étapes. Ceci peut être expliqué par le déplacement de la première étape de déshydratation jusqu'à la température de la deuxième étape qui correspond à l'échappement de l'eau interfeuilletes.

Sur les diagrammes DSC de Mos-Fe (III), on observe un prolongement à des températures plus élevées du phénomène de déshydratation quand la concentration de FeCl_3 augmente, et particulièrement pour les concentrations 0,3 et 0,7 M.

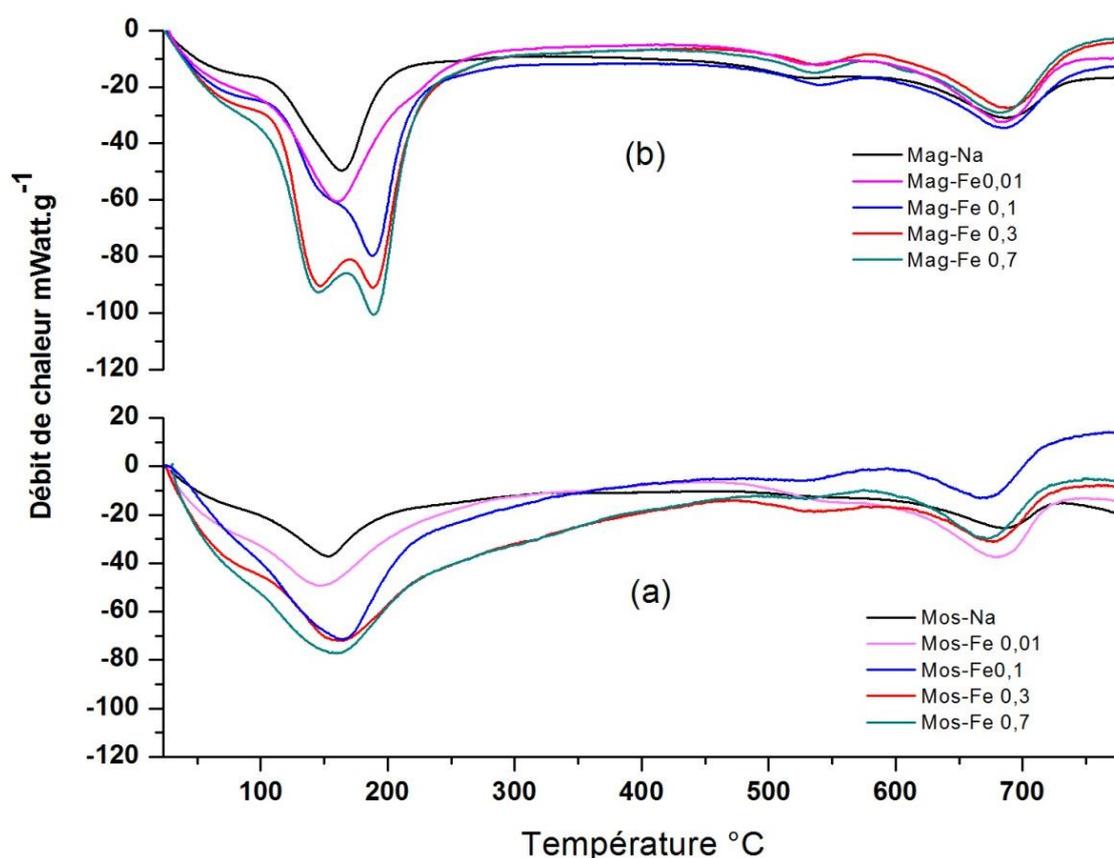


Figure 3.34 : Diagramme DSC des bentonites sodiques et des bentonites traitées par le Fer (III) : (a) Mos, (b) Mag.

Quant à la déshydroxylation, elle a lieu à des températures entre 450° C et 750°C. Les bentonites-Na présentent un seul pic situé à 720°C. Contrairement aux bentonites-Fe(III), on remarque la présence de deux pics de déshydroxylation, le premier à 530°C et le second à 680°C. Dans le paragraphe 3.1.6 nous avons discuté ce phénomène de dédoublement de pics qui correspond à la déshydroxylation des bentonites calciques et potassiques. Ce phénomène est dû à la présence des sites cis et trans dans la structure de la montmorillonite suite à l'adsorption de Fe^{3+} .

3.3.4. Gonflement des bentonites-Fe(III)

L'adsorption des cations sur la montmorillonite modifie la distribution des charges sur les feuillets T-O-T, ce qui engendre un changement dans la cinétique de mouillage de cette dernière et par conséquent sur son pouvoir de gonflement [136]. Dans notre travail, nous avons essayé d'estimer cet effet sur le gonflement lorsqu'il y a présence de cations ferriques.

Sur la (figure 3. 35), nous avons présenté la variation de l'indice de gonflement des deux bentonites-Fe(III) et des bentonites-Na dans l'eau déionisée ainsi que dans des solutions de NaCl et $CaCl_2$.

Ces figures prouvent à quel point la présence d'ions ferriques réduit la capacité de gonflement des argiles. Les deux argiles se comportent de façon identique. Après un traitement à faible teneur en Fe^{3+} , l'indice de gonflement ne change pas de façon substantielle par rapport à l'argile traitée au sodium. Dans ces conditions, les argiles se gonflent de façon optimale dans de l'eau de-ionisée, un peu moins dans une solution de NaCl 0,01M et pratiquement pas dans des solutions plus concentrées en chlorures. Lorsque la concentration de $FeCl_3$ est plus importante, la capacité de gonflement des argiles est réduite brusquement.

Ce comportement pourrait s'expliquer par le fait que le faible chargement avec $FeCl_3$ permet un gonflement meilleur dans l'eau déionisée en raison de la faible interaction entre les feuillets faisant augmenter l'épaisseur de la couche diffuse. À forte concentration de $FeCl_3$ l'interaction entre les feuillets augmente ce qui engendre une réduction de l'épaisseur de la couche diffuse selon la théorie de Gouy-Chapman. L'augmentation de la concentration de l'électrolyte fait diminuer

d'avantage l'indice de gonflement des bentonites traitées par une concentration élevée en FeCl_3 .

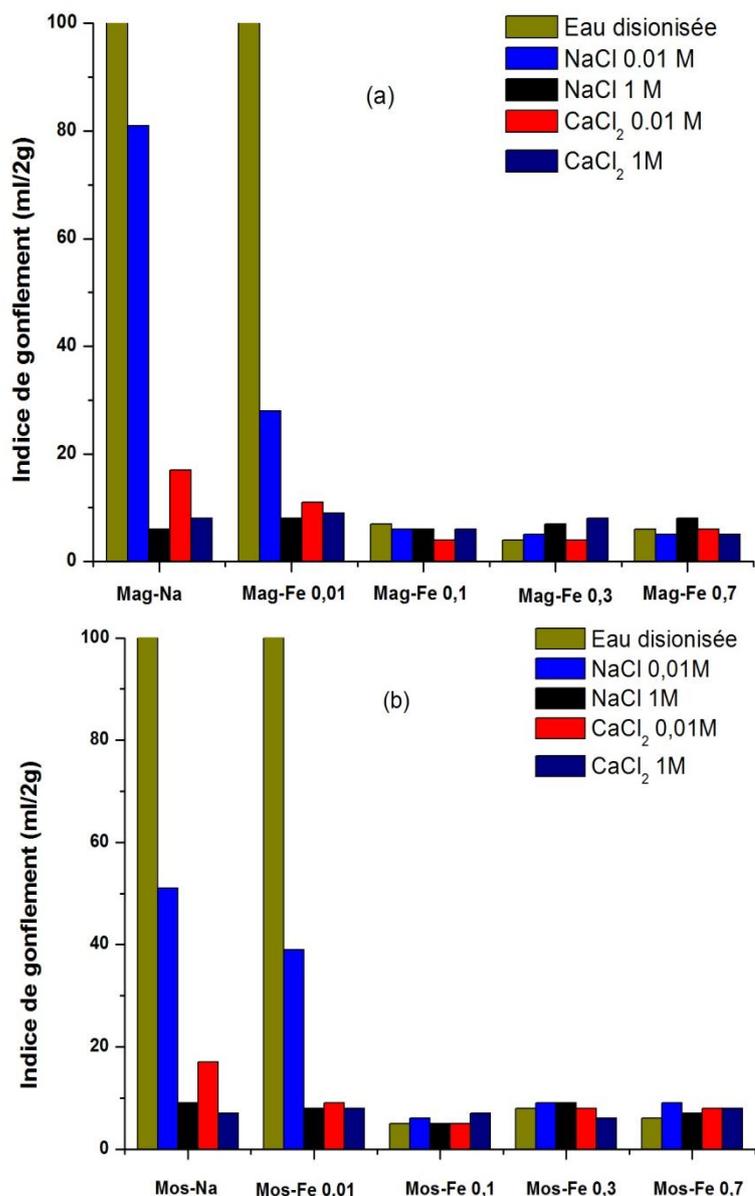


Figure 3. 35 : Variation de l'indice de gonflements des bentonites-Na et bentonites-Fe(III): (a) Mag (b) Mos.

L'échange ionique du sodium des bentonites par d'autres cations de taille supérieure diminue le pouvoir de gonflement de l'argile [137]. Sur la base des mesures que nous avons effectuées, il apparaît que dans une configuration de stockage géologique et dans le cas où une dégradation des colis en acier provoque un enrichissement de l'argile par les ions ferreux, il faudrait s'attendre à une réduction du pouvoir de gonflement de la barrière argileuse.

3.3.5. Comportement électrochimique des bentonites-Fe(III)

L'adsorption des ions ferriques sur les deux bentonites réduit la capacité de gonflement ainsi que la capacité d'adsorption de ces deux derniers. Dans le paragraphe 3.2.2.3, nous avons mis en évidence une corrélation entre le pouvoir d'adsorption CEC et la quantité de charge qui traverse le système lors du balayage potentiodynamique de l'acier recouvert par les bentonites-Na, Ca et K. A ce niveau la question qui se pose, Est-ce que l'adsorption des ions ferriques modifie la corrélation entre la CEC et la quantité de charge qui traverse le système?

Sur la (figure 3. 36), nous avons rassemblé les courbes voltamétriques de l'acier au carbone recouvert par les bentonites-Na et les bentonites-Fe(III) pour une concentration d'électrolyte de 0,01M NaCl.

On remarque, que pour la faible concentration de FeCl_3 0,01M les voltamogrammes des bentonites Mos et Mag sont presque superposables avec les voltamogrammes de Mos-Na et Mag-Na avec un potentiel de corrosion qui se situe aux environs de -800 m V/ECS. En addition, on enregistre une légère diminution de la densité de courant des branches anodiques dans le cas de Mag-Fe 0,01 et Mos-Fe 0,01.

Pour les bentonites traitées avec une concentration de FeCl_3 supérieure à 0,01M de FeCl_3 on remarque un déplacement anodique du potentiel de corrosion jusqu'aux environs de -700mV/ECS. Ce déplacement est accompagné d'une diminution de la densité de courant des branches anodiques et une augmentation de la densité du courant des branches cathodiques. Ce phénomène est mieux perceptible pour Mag-Fe (III) que Mos-Fe(III).

Le déplacement du potentiel de corrosion vers la zone anodique pour les concentrations élevées de FeCl_3 est du à l'amplification de la composante cathodique du courant qui témoigne de la réaction de réduction de l'oxygène. En faite, l'accroissement des distances basales dans les deux bentonites traitées avec des concentrations élevées de FeCl_3 permet à l'oxygène de s'introduire dans les espaces interfeuillettes des bentonites traitées. Ceci explique l'augmentation de la densité de courant des branches cathodiques pour cette gamme de concentration de FeCl_3 .

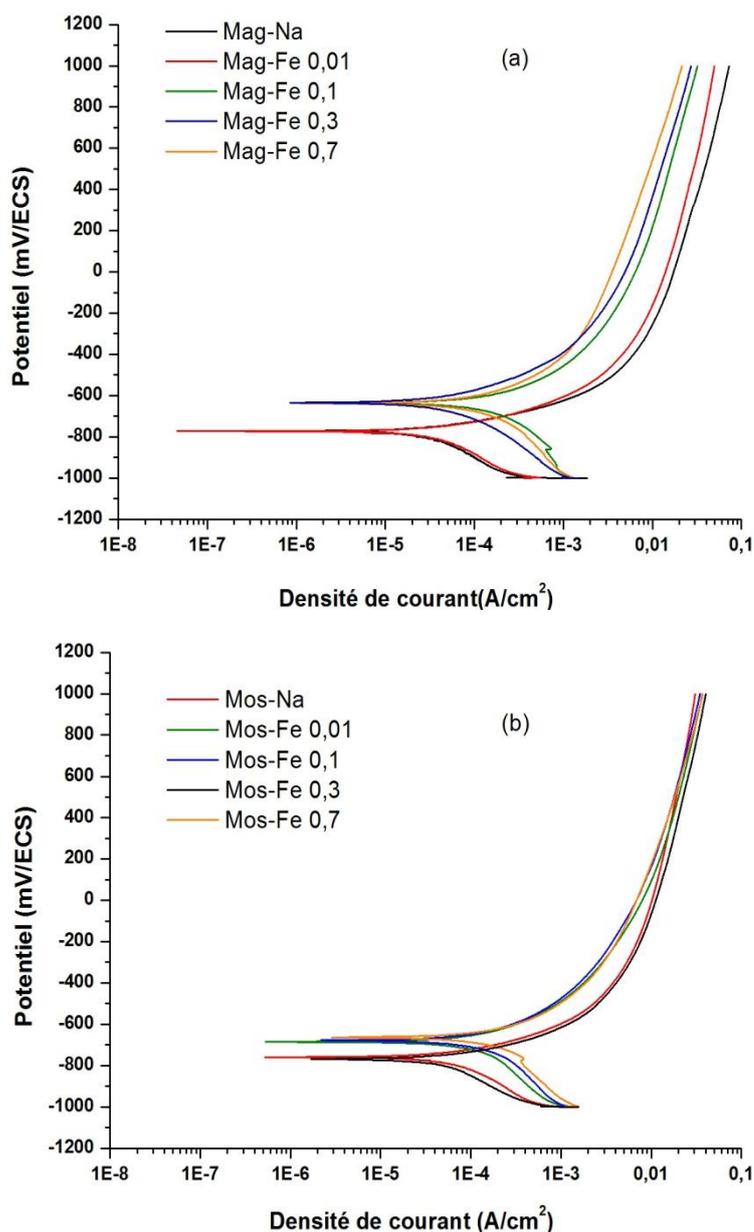


Figure 3. 36 : Voltammogrammes de l'acier au carbone recouvert par les bentonites-Fe(III) et les bentonites-Na: (a) Mag, (b) Mos.

Cette différence du comportement électrochimique de l'acier recouvert par les bentonites-Fe(III) à faible et forte concentration de FeCl_3 , ainsi que les valeurs de la CEC qui sont constantes à des grandes concentrations de FeCl_3 , élimine toute possibilité d'avoir une corrélation entre la CEC des bentonites-Fe(III) et la quantité du courant qui traverse le système.

3.4. Inhibition de la corrosion acier/argile /solution aqueuse

La dégradation des conteneurs en présence d'argile réduit la durabilité du confinement, malgré les remèdes technologiques proposés lors du design de chaque matériau utilisé dans le stockage [6].

Dans un milieu aqueux, la corrosion de l'acier au carbone peut être freinée par l'ajout des inhibiteurs de corrosion dans la phase aqueuse. Pour le système acier/argile/solution, l'injection d'inhibiteurs dans la solution aura moins d'effet en raison de la faible perméabilité de l'argile. C'est la raison pour laquelle nous avons traité les bentonites par les mêmes inhibiteurs de corrosion que ceux que nous avons utilisés dans le milieu aqueux. Ainsi que, nous avons étudié la possibilité d'injecter les inhibiteurs au niveau de l'argile pour à la fois favoriser leur diffusion vers l'acier et également pour réduire la corrosivité de l'argile.

Sur la (figure 3. 37), nous avons présenté les voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par: (a) Mag-Na, (b) Mag-Na et Na_2WO_4 0,01M en solution tel que nous l'avons décrit au chapitre 2, et (c) Mag-Na traitée par Na_2WO_4 . La concentration de NaCl en solution a été fixée à 0,01M.

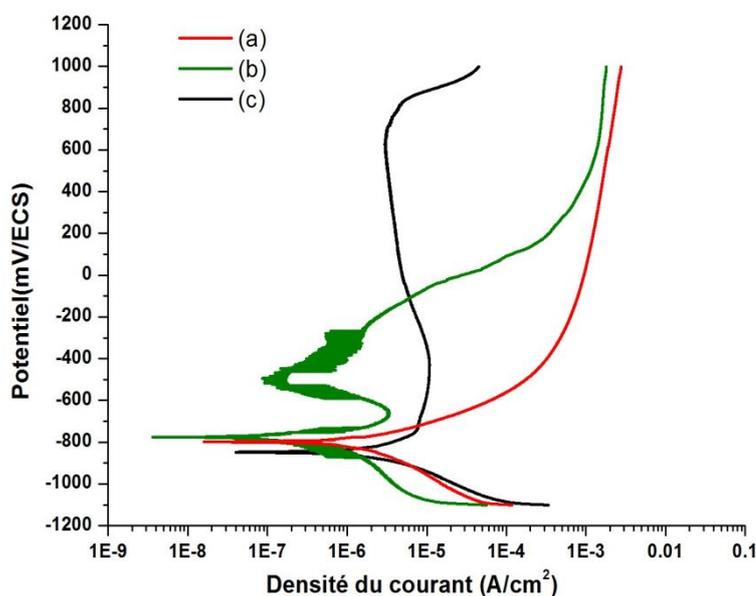


Figure 3. 37: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 0,01M recouvert par : (a) Mag-Na, (b) Mag-Na et Na_2WO_4 0,01M en solution, (c) Mag-Na traitée par Na_2WO_4 .

La (figure 3. 37), montre un faible déplacement anodique du potentiel de corrosion lorsque les ions tungstates proviennent de la solution ou de la bentonite. Lorsque les tungstates proviennent de la bentonite la branche anodique du courant est réduite de façon substantielle et durable. Dans le cas de la courbe (b), on observe sur la branche anodique des fluctuations de la densité de courant aux environs de -650 mV/ECS, qui traduisent la difficulté des ions tungstates à diffuser à travers l'argile. Dans cette situation les ions tungstates qui arrivent à l'interface repoussent la propagation des piqûres à des potentiels plus anodiques. Cependant, à des potentiels encore plus élevés, la présence des tungstates près de la surface ne peuvent plus la protéger.

La présence des ions tungstates en solution ou sur la bentonite déplace le potentiel de piqûration à -100 mV/ECS et $+800$ mV/ECS respectivement. En absence de tungstates, le potentiel de piqûration se situe aux environs de -700 mV/ECS. Ce constat est la preuve que les tungstates peuvent être considérés comme des inhibiteurs de corrosion localisée aussi bien dans un système acier/solution que dans un système acier/argile/solution.

Sur la (figure 3. 38), nous avons présenté les observations microscopiques de la surface de l'acier après chaque balayage potentiodynamique correspondant aux trois situations précédentes situations présenté sur la (figure 3. 37).

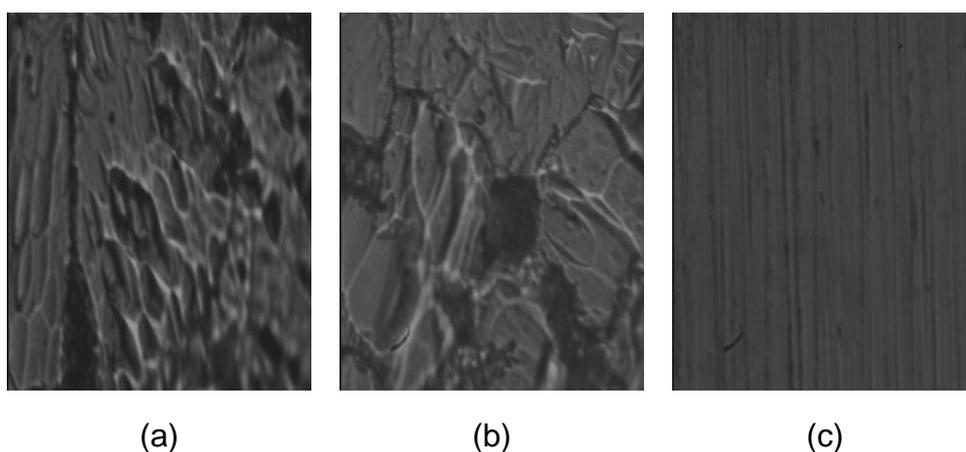


Figure 3. 38 : Observation de surface de l'électrode de travail après chaque balayage potentiodynamique décrit sur (figure 3. 37).

Sur la (figure 3. 38 (a)), on observe la présence d'une corrosion généralisée et des piqûres sur la surface. De la micrographie (b) on peut constater que la présence des ions tungstates en solution diminue le nombre des piqûres sur la surface. Sur

la micrographie (c), on observe une surface lisse, sans piqûres ni corrosion généralisée. Ceci témoigne de l'efficacité des tungstates à protéger la surface, lorsque ceux-ci proviennent de l'argile.

Les ions tungstates parviennent à déplacer anodiquement le potentiel de corrosion de l'acier au carbone en raison de l'alcalinité de ces oxyanions. La présence des ions tungstates sur la bentonite permet à ces ions d'agir au moment du déclenchement des piqûres. L'intervention des tungstates pour repassiver les piqûres initiées est en effet fortement freinée lorsque ceux-ci proviennent de la solution où il leur faudrait diffuser rapidement à travers l'argile pour pouvoir maintenir les piqûres à l'état métastables.

A la lumière de ces résultats, on peut considérer que le traitement des bentonites par des inhibiteurs de corrosion constitue une solution technologique viable pour lutter contre la corrosion des conteneurs, à condition que l'inhibiteur n'influe pas sur les propriétés pour lesquelles la bentonite est choisie pour le confinement profond des déchets radioactifs.

3.4.1. Effet des inhibiteurs sur les propriétés des bentonites

La nature des cations compensateurs et des cations adsorbés par l'argile devrait avoir une influence sur le pouvoir de gonflement et la capacité d'adsorption de l'argile [25]. Dans le présent paragraphe on illustre l'effet des inhibiteurs proposés sur les propriétés de gonflement et la capacité d'échange cationique ainsi que l'acidité des bentonites traitées aux inhibiteurs. Les inhibiteurs proposés sont : les tungstates et les molybdates qui ont fait l'objet d'une étude comparative pour le système acier/milieu aqueux [138]; les carbonates et les bicarbonates qui ont fait également l'objet d'une étude comparative similaire [139].

Sur (tableau 3. 7), nous avons rassemblé les valeurs du pH des bentonites traitées par les inhibiteurs proposés. On constate que, le pH des bentonites traitées par les carbonates et les bicarbonates, est plus élevé que celui des bentonites traitées par les tungstates et les molybdates. L'effet de ces cations sur le pH en phase argileuse est donc similaire à celui en phase aqueuse.

Tableau 3. 7 : pH des bentonites-Na et des bentonites traitées par les inhibiteurs de corrosion.

Bentonites	pH
Mag-Na	7,84
Mag-WO ₄	9,30
Mag-MoO ₄	8,20
Mag-HCO ₃	9,72
Mag-CO ₃	9,85
Mos-Na	7,70
Mos-WO ₄	9,40
Mos-MoO ₄	8,33
Mos-HCO ₃	9,95
Mos-CO ₃	10,02

Sur les histogrammes (figure 3. 39), nous avons présenté la proportion des inhibiteurs dans chaque bentonite traitée, Les proportions des tungstates et des molybdates retenues par les deux bentonites ont été déterminées par l'analyse par activation neutronique, quant aux proportions des carbonates et des bicarbonates elles ont été obtenues à travers l'analyse acidimétrique.

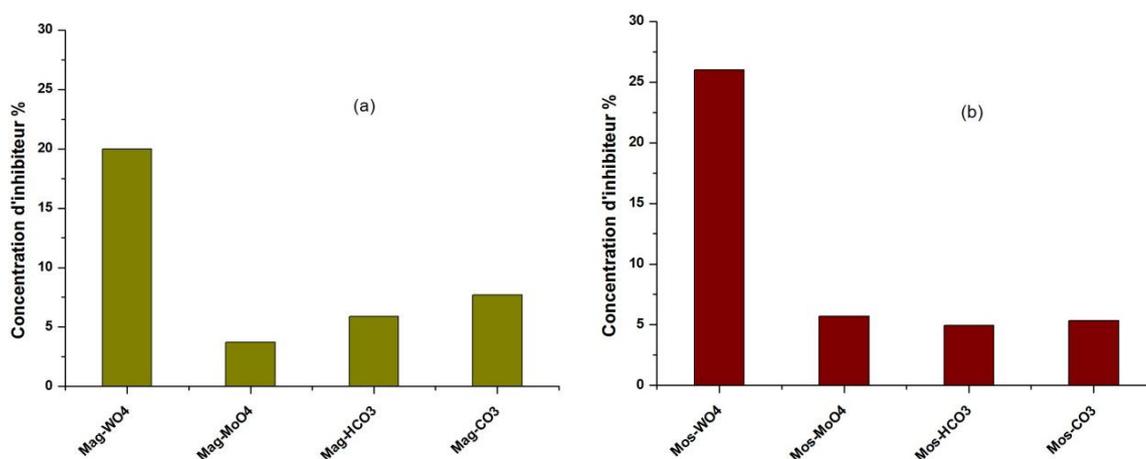


Figure 3. 39 : Proportion des inhibiteurs dans chaque bentonite préparée : (a) Mag, (b) Mos.

Les résultats (figure 3. 39), montrent que les tungstates sont mieux retenus sur Mag et Mos, comparativement aux autres inhibiteurs dont la rétention ne dépasse pas 7%. Nous remarquons par ailleurs que Mos retient plus de tungstates et molybdates que Mag. Ceci revient à la faible interaction entre ces oxyanions et les feuillets de la montmorillonite dans Mos. La raison à cela devrait provenir du magnésium, présent en plus grande proportion dans Mag. En effet, la substitution de Al³⁺ par Mg²⁺ devrait être à l'origine de la réduction de l'attraction des feuillets de Mag vis-à-vis des oxyanions.

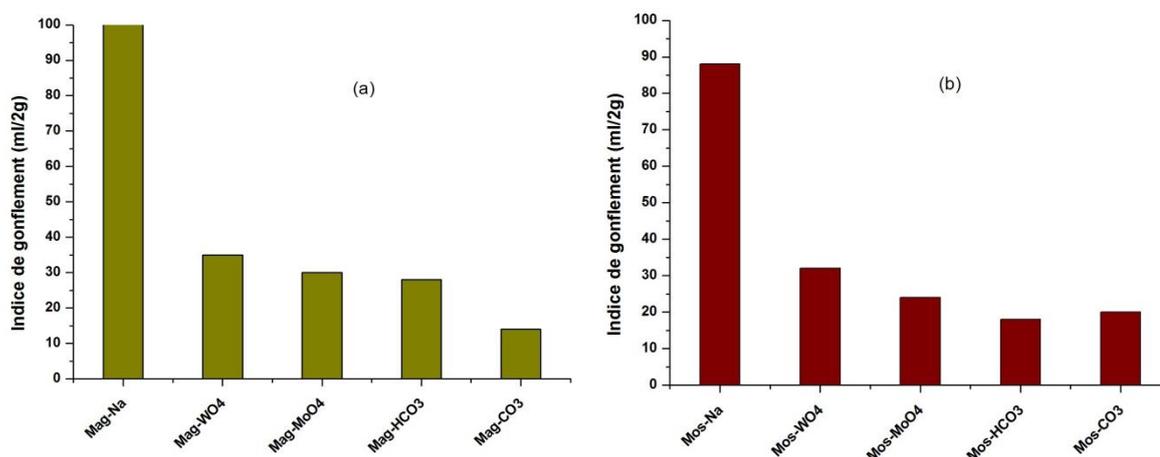


Figure 3. 40 : Variation de l'indice de gonflement des bentonites sodique et des bentonites traitées par les inhibiteurs dans une solution de NaCl 0,01M.

Sur la (figure 3. 40), nous avons présenté les indices de gonflement des bentonites traitées par les inhibiteurs dans une solution de NaCl 0,01M. On observe que quelque soit l'inhibiteur injecté dans l'argile, l'indice de gonflement de celle-ci se réduit par rapport à l'argile dépourvue de tout inhibiteur.

Cette diminution des indices de gonflement suit le même ordre pour les deux bentonites: bentonite-Na> bentonite-WO₄> bentonite-MoO₄> bentonite-HCO₃> bentonite-CO₃. Mise à part les bentonites-Na, l'ordre de diminution des indices de gonflement semble dépendre de la taille des anions qui proviennent des inhibiteurs. La taille des ions tungstates est en effet supérieure à celle des ions molybdates qui est supérieure à celle des bicarbonates qui au finale est supérieure à celle des carbonates. Les tungstates ont le pouvoir d'espacer d'avantage les feuillets de la montmorillonite que les autres oxyanions lors du gonflement de cette dernière.

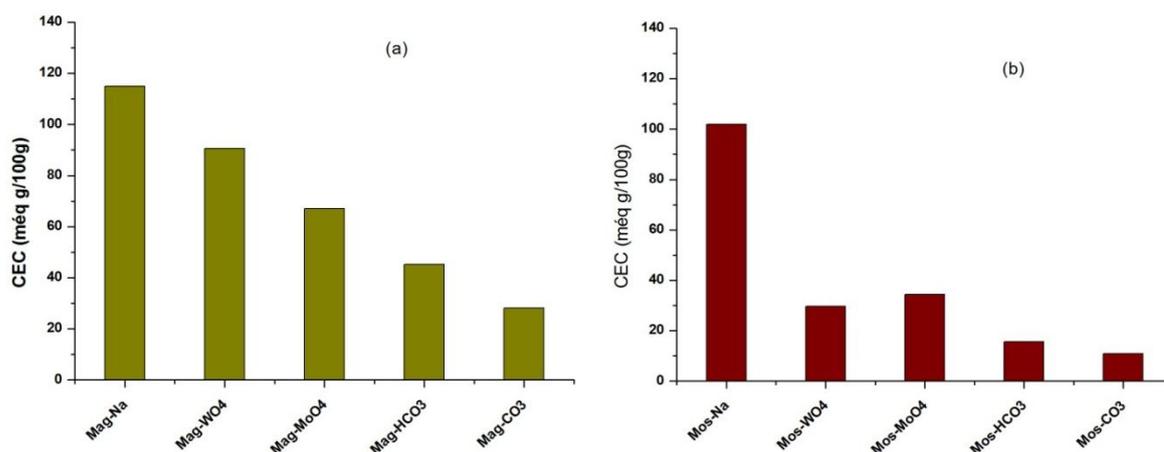


Figure 3. 41 : Variation de la capacité d'échange cationique des bentonites sodique et des bentonites traitées par les inhibiteurs.

Les résultats de l'étude de l'effet des inhibiteurs sur la CEC des bentonites traitées, sont présentés sous forme d'histogramme sur la (figure 3. 41). A partir de cette figure, on remarque que la diminution de la CEC des Mos traitées par les inhibiteurs est plus importante que celle observée avec Mag traitées. Ceci peut être expliqué par le fait que, la montmorillonite de Mag est plus chargée négativement que celle de Mos, ce qui permet à Mag traitées par les inhibiteurs d'avoir une CEC plus élevée que Mos traitées. Les feuillets de la montmorillonite chargés négativement adsorbent les cations par les forces électrostatiques et par l'échange ionique. Par contre l'adsorption des anions sur la montmorillonite se fait sur un nombre limité de sites chargés positivement dans la structure argileuse, mais aussi par intrusion dans l'espace interfeuillets.

3.4.2. Potentiel en circuit ouvert des bentonites traitées par les inhibiteurs

Le suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier au carbone recouvert de bentonites traitées par des inhibiteurs de corrosion apporte davantage d'informations préliminaires sur les processus d'action des inhibiteurs.

Sur la (figure 3. 42), nous avons présenté l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier au carbone recouvert par Mag-Na et par les bentonites Mag traitées par les inhibiteurs dans une solution 0,5M NaCl. Sur cette figure, on observe qu'en absence de traitement par les inhibiteurs, le potentiel en circuit ouvert de l'acier recouvert par Mag-Na évolue cathodiquement aux environs de -850 mV/ECS,

contrairement au cas où l'acier est recouvert de Mag traitée. Pour toutes ces dernières courbes, les potentiels en circuit ouvert évoluent anodiquement.

Les potentiels en circuit ouvert de l'acier en présence de Mag-HCO₃ et de Mag-CO₃ se déplacent anodiquement de façon permanente. Dans le cas des tungstates et des molybdates, le déplacement se fait dans un premier temps anodiquement, avant que la tendance ne s'inverse. Dans le cas des tungstates, ce renversement est plus net.

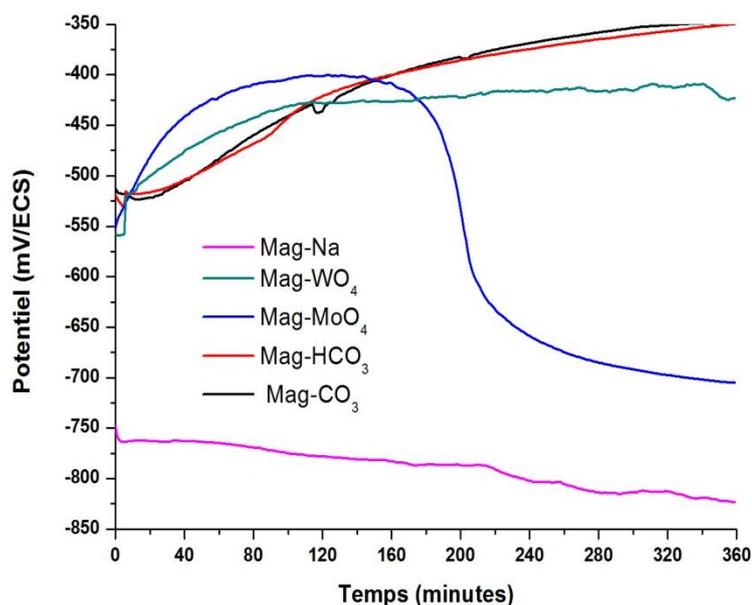


Figure 3. 42 : Potentiel en circuit ouvert de l'acier recouvert par Mag-Na et Mag traitées par les inhibiteurs dans une solution de 0,5M de NaCl.

Dans un milieu aqueux, les ions bicarbonates et carbonates déplacent cathodiquement le potentiel en circuit ouvert de l'acier. Le traitement de Mag par les carbonates et les bicarbonates rend le potentiel en circuit ouvert anodique par rapport au potentiel en circuit ouvert de l'acier recouvert par Mag-Na. Le pH alcalin généré par le traitement des deux bentonites par les carbonates et les bicarbonates (tableau 3. 7), rend la concentration des ions hydroxydes plus importante provoquant une diminution de la CEC de la bentonite, cette diminution permet aux ions Fe²⁺ de former des hydroxydes de fer. Ajoutant à cela les réactions de réduction des oxyanions qui sont réduits à la surface de l'électrode en même temps qu'il y a dissolution du fer et puis avec le temps la dissolution du fer est freinée alors que les oxyanions continuent à diffuser vers la surface pour donner encore plus de courant cathodique.

Le déplacement anodique du potentiel en circuit ouvert dans le cas de l'acier recouvert par Mag-WO₄ témoigne de l'effet inhibiteur des ions tungstates. La valeur du pH de cette bentonite renforce l'explication que nous avons proposée pour les traitements carbonates et bicarbonates. La valeur du pH de Mag-WO₄ est moins aux valeurs du pH dans le cas des carbonates et bicarbonates ce qui explique la différence de l'évolution des potentiels en circuit ouvert.

Quant à l'acier recouvert par Mag-MoO₄, l'évolution du potentiel en circuit ouvert ne s'éloigne pas trop de la Mag-Na en raison de la valeur du pH de Mag-MoO₄ qui se rapproche de Mag-Na (tableau 3. 7).

L'évolution des potentiels en circuit ouvert de l'acier recouvert par les bentonites traitées dépend fortement des valeurs des pH de chaque traitement. Le traitement par les inhibiteurs rend le pH alcalin des bentonites ce qui influe sur le mécanisme de la formation des hydroxydes de fer ainsi que sur le pouvoir d'adsorption présenté par la CEC en raison de l'effet des ions hydroxydes.

3.4.3. Effet de la bentonite traitée par les inhibiteurs sur les processus de corrosion pour le système acier/argile/solution aqueuse

3.4.3.1. Les tungstates et les molybdates

En absence d'une phase argileuse en contact avec l'acier, l'ajout des ions tungstates et molybdates à une solution de NaCl déplace non seulement anodiquement le potentiel de piqûration mais aussi le potentiel de corrosion de l'acier. Pour le système acier/argile/solution aqueuse, les choses sont un peu différentes.

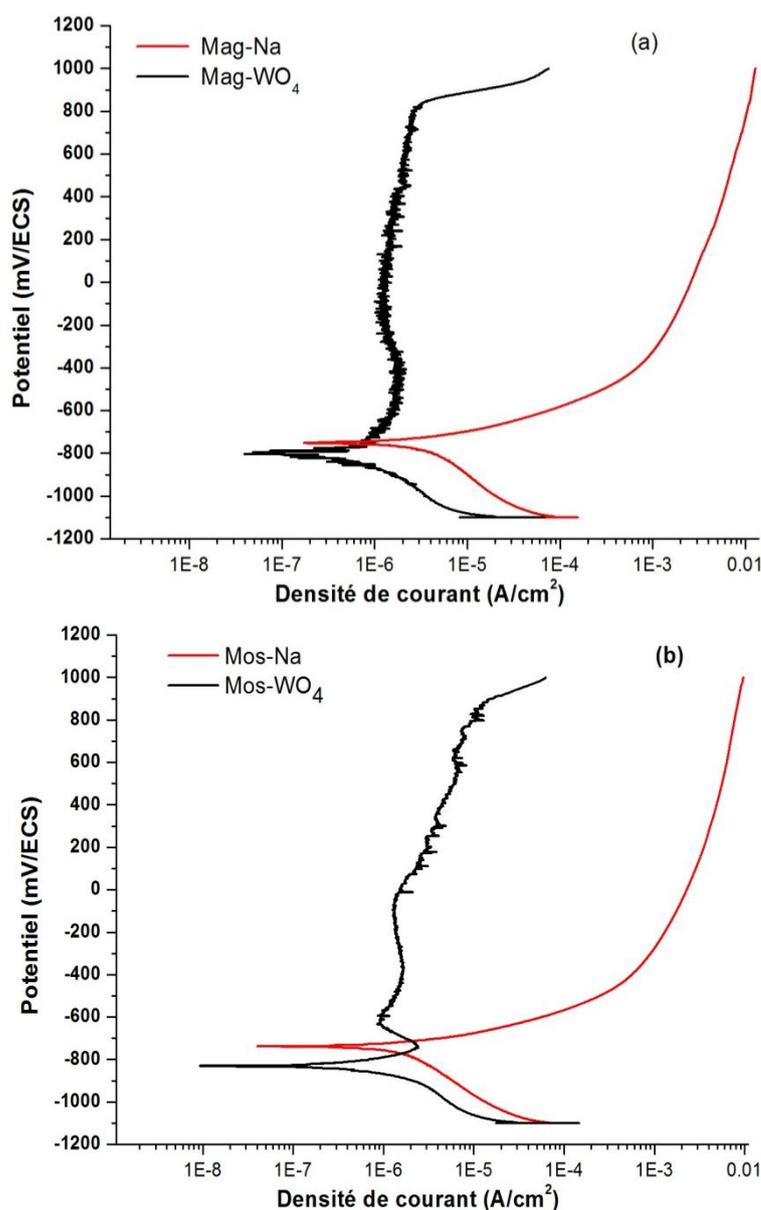


Figure 3. 43 : Voltammogrammes de l'acier au carbone recouvert de Mag (a) : traitée par les tungstates ; (b) sodique dans une solution de NaCl 0,1 M.

Sur la (figure 3. 43) et la (figure 3. 44), nous avons rassemblé les voltammogrammes de l'acier au carbone recouvert par Mag et Mos traitées aux tungstates et aux molybdates. A ces voltammogrammes nous avons associé les voltammogrammes de l'acier recouvert par les deux bentonites-Na dans une solution électrolytique 0,1M NaCl.

De ces figures, on remarque un léger déplacement cathodique du potentiel de corrosion lorsque l'argile est traitée par les tungstates les molybdates. En plus, on

observe une diminution. Par ailleurs on observe un fort déplacement anodique du potentiel de piqûration pour les systèmes à argile traitée aux tungstates.

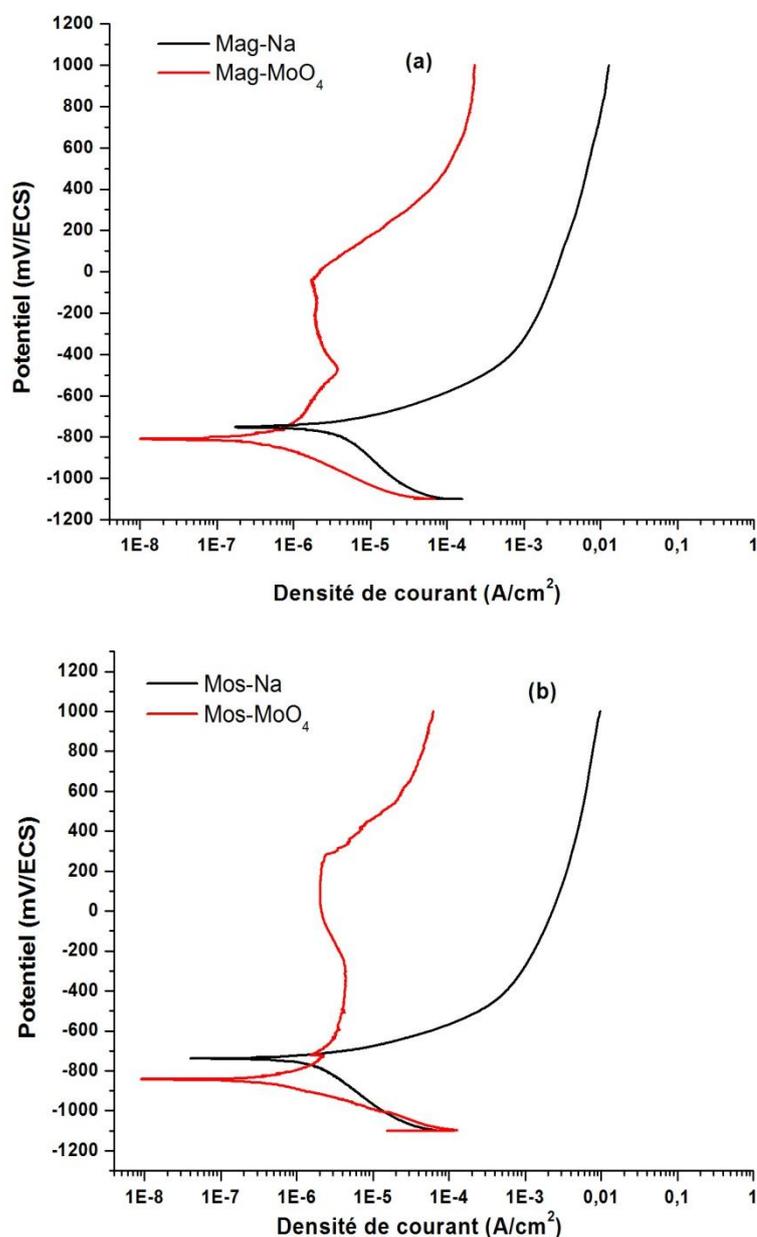


Figure 3. 44 : Voltammogrammes de l'acier au carbone recouvert de Mos (a) : traitée par les tungstates ; (b) sodique dans une solution de NaCl 0,1 M.

Le déplacement cathodique de E_{corr} , lorsque l'argile est traitée par les tungstates ou les molybdates, provient essentiellement de la réduction de la composante cathodique du courant global. Ce courant cathodique est lié à la quantité d'oxygène qui arrive à diffuser jusqu'à la surface de l'acier. Or le traitement par les oxyanions a un double effet : leur présence en tant que oxydants réduit de fait la

concentration de l'oxygène dissout et augmente l'alcalinité de l'argile ce qui réduit davantage la diffusion de l'oxygène.

La réduction des densités de courant anodiques s'explique par l'effet des oxyanions, qui comme dans le cas du système acier/milieu aqueux, polymérisent pour colmater les zones de dissolution anodique. C'est d'ailleurs sur cette base que l'on explique le déplacement anodique du potentiel de piqûration.

La comparaison entre les deux oxyanions montre que les tungstates sont plus efficaces. Ceci s'explique par la capacité de ces derniers à relever davantage le pH (tableau 3. 7), et par aussi la quantité relativement élevée de ces oxyanions que les argiles peuvent absorbé (figure 3. 39).

Afin d'examiner l'effet des ions chlorures sur l'efficacité des traitements par les oxyanions, nous avons enregistré des voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par les bentonites traitées pour différentes concentrations de NaCl (figure 3. 45) et (figure 3. 46).

De ces figures, on remarque que la variation de la concentration des ions chlorures de la solution affecte beaucoup plus les branches anodiques des voltamogrammes que les branches cathodiques, et ce quelque soit l'oxyanion. L'augmentation de la concentration des ions chlorures déplace cathodiquement le potentiel de piqûration et augmente la densité de courant des branches anodiques. Ces effets sont dus à la multiplication des piqûres sur la surface de l'acier qui augmente avec la concentration des chlorures.

Si on compare le déplacement du potentiel de piqûration de l'acier recouvert par Mag-WO₄ et Mos-WO₄, dans le cas des hautes concentrations du NaCl, on s'aperçoit que la présence de Mag-WO₄ déplace le potentiel de piqûration plus cathodiquement que Mos-WO₄. Ce comportement de la bentonite de Mos-WO₄ revient à la proportion élevée en tungstates dans cette bentonite, ainsi qu'à la faible valeur de la CEC de Mos-WO₄ comparée à Mag-WO₄ (voir figure 3. 39 et figure 3. 41).

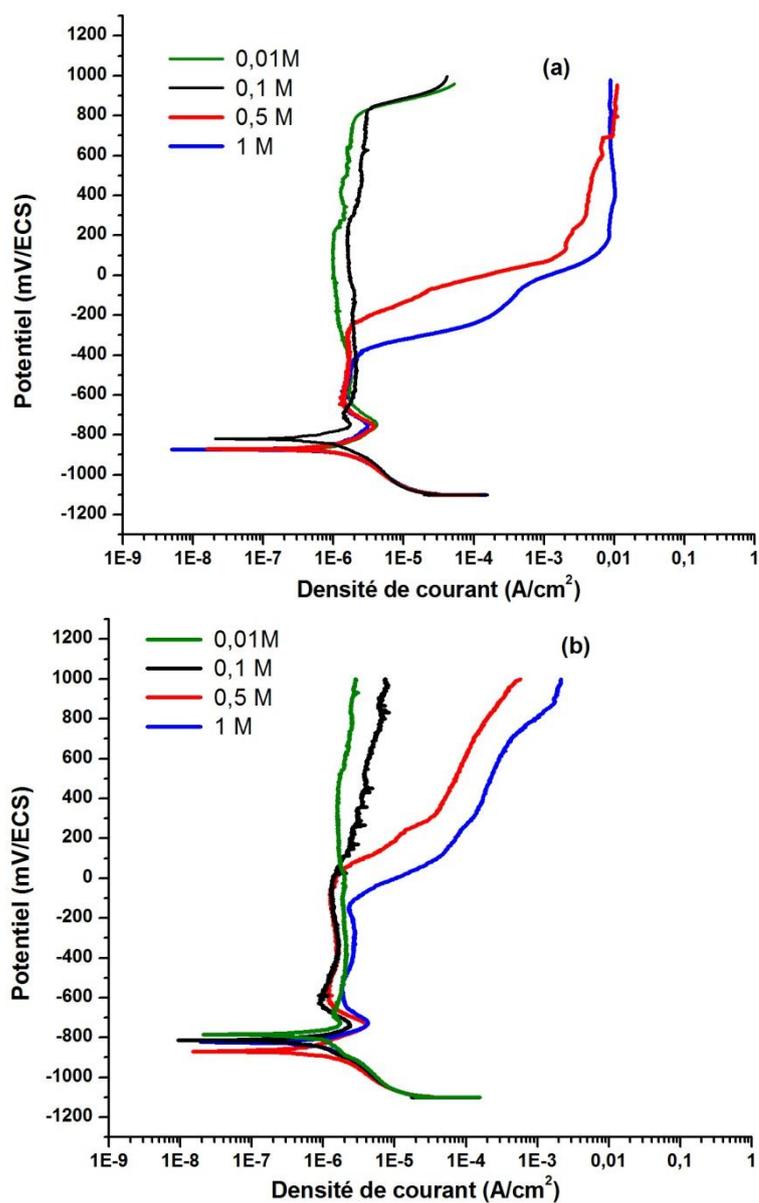


Figure 3. 45 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par des bentonites traitées par les tungstates dans différentes concentrations de NaCl: (a)Mag-WO₄, (b) Mos-WO₄.

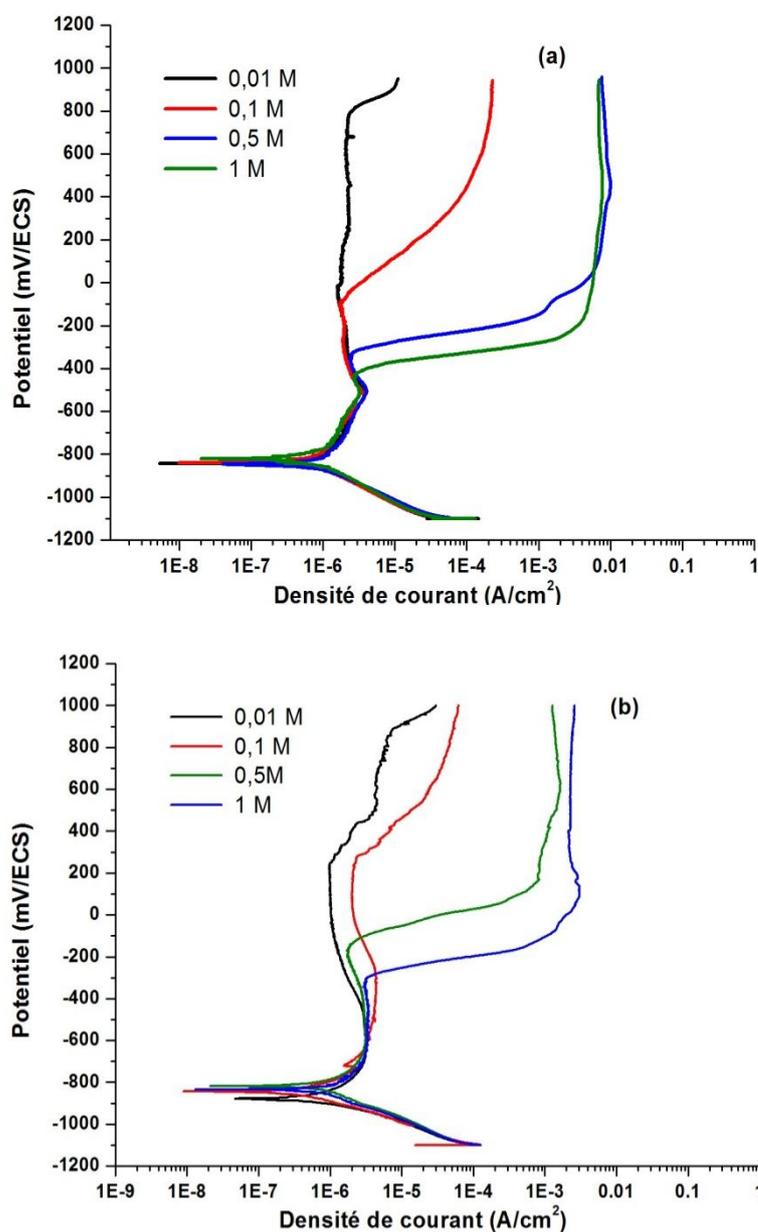


Figure 3. 46 : Voltammogrammes de l'acier au carbone recouvert par des bentonites traitées par les molybdates dans différentes concentrations de NaCl: (a) Mag-MoO₄, (b) Mos-MoO₄.

Sur la (figure 3. 46), nous avons rassemblé les voltammogrammes de l'acier au carbone recouvert par les deux bentonites traitées aux molybdates pour différentes concentrations de NaCl. Sur cette figure, on constate, quand la concentration des ions chlorures augmente, les valeurs des potentiels de piqûration dans le cas de Mos-MoO₄ sont plus anodiques que ceux de

Mag-MoO₄. Ceci revient à la proportion élevée des molybdates dans Mos-MoO₄ comparé à Mag-MoO₄ (figure 3. 39).

La comparaison entre les deux traitements, révèle que les tungstates sont plus efficaces que les molybdates. Cette différence de comportement entre les tungstates et les molybdates est reliée à la proportion élevée des tungstates dans les bentonites traitées comparés aux molybdates.

3.4.3.3. Les bicarbonates et les carbonates

Dans des études précédentes, nous avons montré que les voltamogrammes de l'acier au carbone en présence des ions bicarbonates dans un milieu chloruré montrent un caractère agressif qui rend la surface de l'acier plus vulnérable malgré l'augmentation du pH qui accompagne la dissolution des ions bicarbonates dans l'eau.

Sur la (figure 3. 47), nous avons rassemblé les voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par Mag et Mos traitées par les bicarbonates. Nous avons ajouté à ces courbes les voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert d'argiles traitées au sodium. La concentration de la solution électrolytique est de 0,1 M NaCl.

A partir de ces voltamogrammes, on remarque que la présence des ions bicarbonates sur les deux bentonites déplace le potentiel de corrosion cathodiquement par rapport au potentiel de corrosion de l'acier recouvert par bentonites-Na. On remarque également une diminution de la densité de courant des branches cathodiques. Cette diminution est similaire à celle observée en absence de la phase argileuse. Cette diminution du courant cathodique devrait être liée à l'enrichissement en ions hydroxydes qui proviennent de la dissolution des bicarbonates. La présence d'ions hydroxydes près de la surface s'oppose à la réduction de l'oxygène. La présence des ions bicarbonate sur les deux bentonites réduit aussi la densité de courant des branches anodiques des voltamogrammes. Sur les deux branches anodiques des courbes de l'acier recouvert d'argiles traitées aux bicarbonates, on observe deux pics de courant anodiques semblables à ceux qui apparaissent pour le système acier/milieu aqueux alcalin. Ces deux pics n'apparaissent qu'après le potentiel de corrosion, et qui correspondent

comme nous l'avons déjà expliqué à la dissolution des Fe^{2+} et à l'oxydation des Fe^{2+} en Fe^{3+}

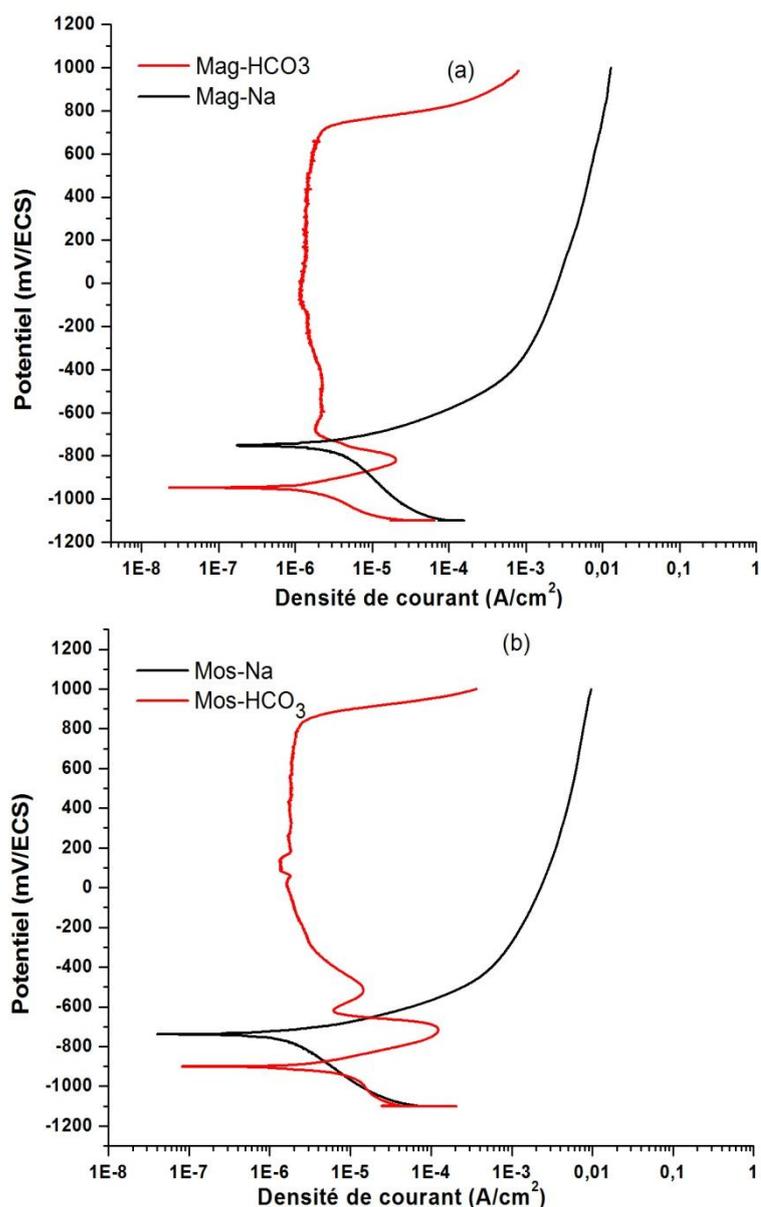


Figure 3. 47 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par des bentonites traitées par les bicarbonates et des bentonites sodique dans une solution de NaCl 0,1 M: (a)Mag, (b) Mos.

Quant au potentiel de piqûration, on observe un important déplacement anodique sur les deux courbes de l'acier recouvert par Mag-HCO₃ et Mos-HCO₃ comparé à l'acier recouvert par les deux bentonites-Na. Le potentiel de piqûration dans le cas des bentonites-Na est aux environs de -700mV/ECS, alors que pour Mag-HCO₃ et Mos-HCO₃, il se situe aux environs de +900mV/ECS.

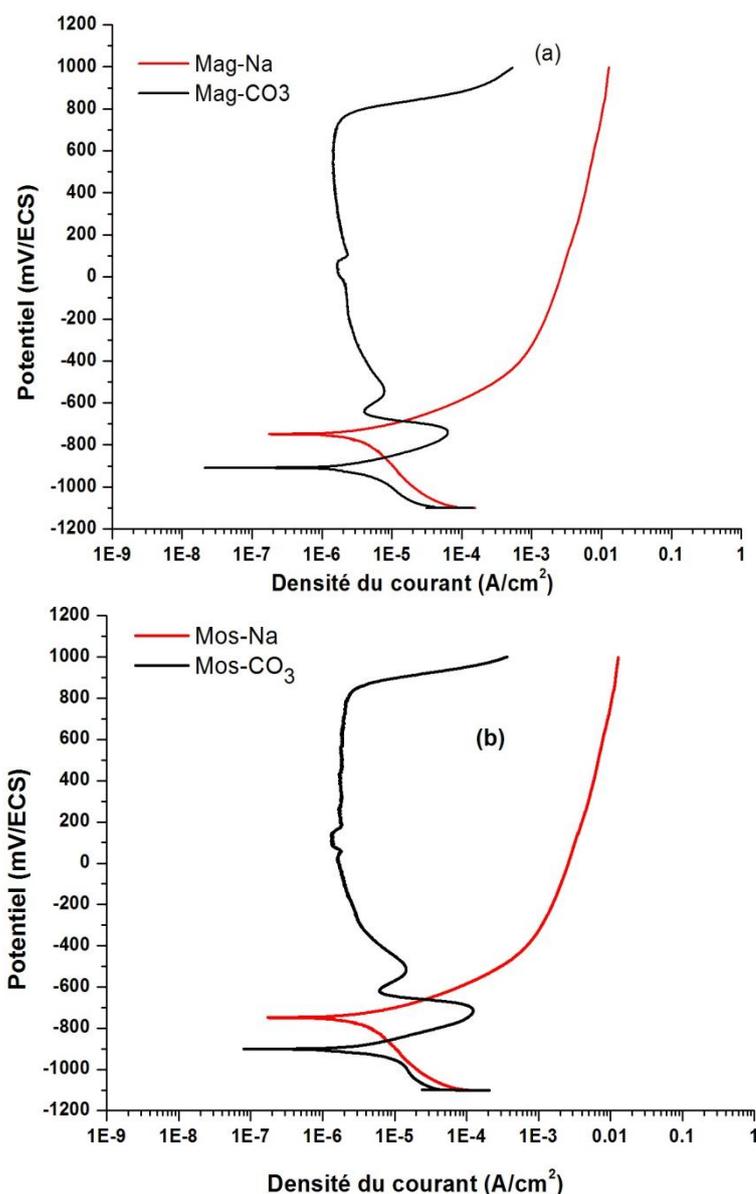


Figure 3. 48 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par des bentonites traitées aux carbonates et des bentonites-Na dans une solution de NaCl 0,1 M: (a)Mag, (b) Mos.

La (figure 3. 48), montre, les voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par Mag-CO₃ et Mos-CO₃, sur la même figure nous avons ajouté les voltamogrammes de l'acier recouvert par les deux bentonites-Na. La concentration de la solution en NaCl est de 0,1 M. Sur cette figure on observe, que la présence des ions carbonates sur les deux bentonites déplace cathodiquement le potentiel de corrosion. Nous constatons également une diminution de la densité de courant des branches cathodiques et anodiques. En plus on remarque, l'apparition de deux pics de courant anodiques sur ces courbes aux mêmes potentiels que ceux

constatés dans le cas des bicarbonates. De même que pour les bicarbonates, nous avons un important déplacement anodique du potentiel de piqûration.

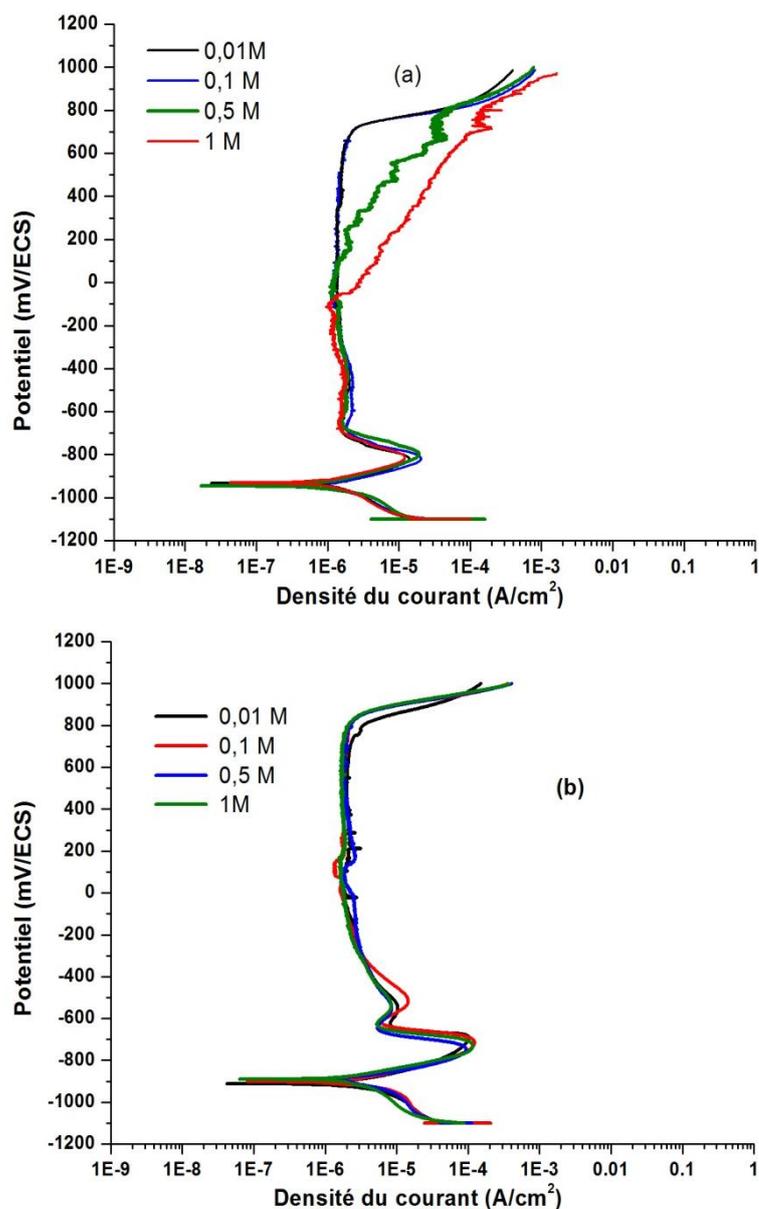


Figure 3. 49 : Voltammogrammes de l'acier au carbone entouré par des bentonites traitées par les bicarbonates pour différentes concentrations de NaCl: (a)Mag-HCO₃, (b) Mos-HCO₃

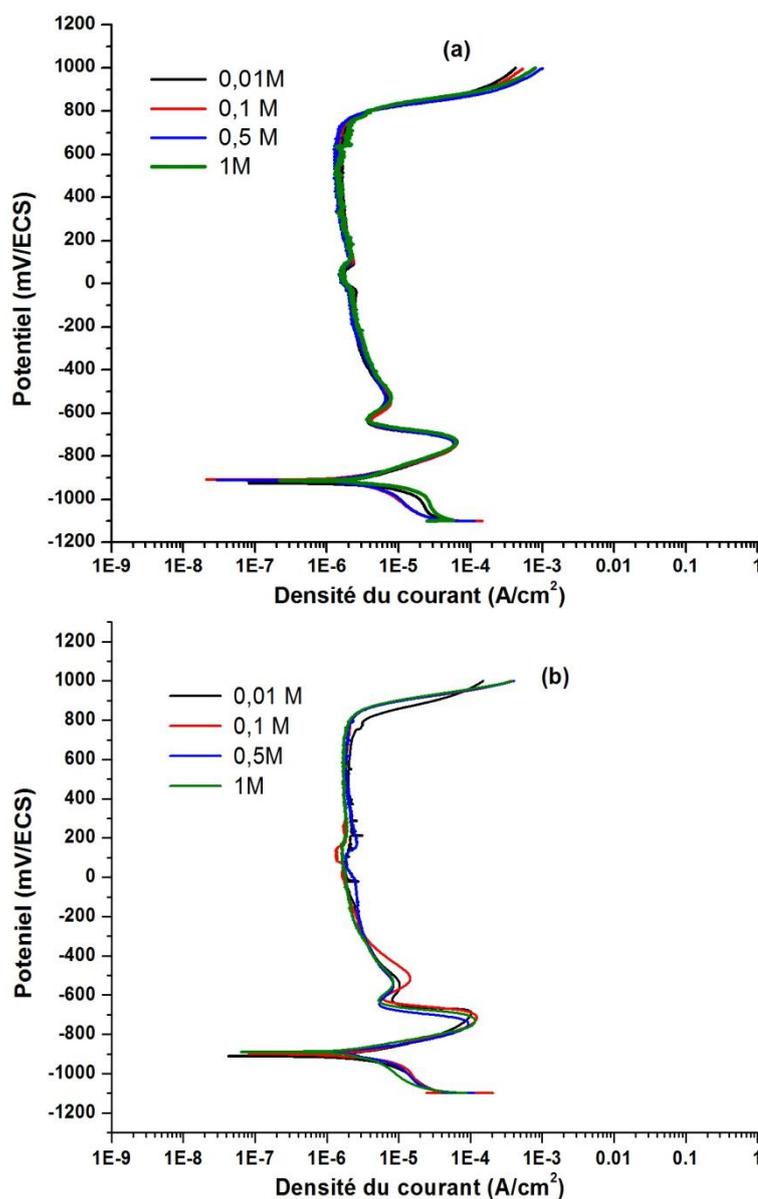


Figure 3. 50 : Voltammogrammes de l'acier au carbone entouré par des bentonites traitées par les carbonates pour différentes concentrations de NaCl: (a)Mag-CO₃, (b) Mos-CO₃

Sur la (figure 3. 49) et la (figure 3. 50), nous avons rassemblé les voltammogrammes de l'acier au carbone recouvert par les bentonites traitées aux bicarbonates et aux carbonates respectivement. La concentration de la solution électrolytique en NaCl varie de 0,001M à 1M.

Dans le cas de Mag traitée aux bicarbonates, la (figure 3. 49) montre que l'augmentation de la concentration des chlorures n'influe ni sur le potentiel de corrosion ni sur les allures des branches cathodiques des courbes. Par contre une

forte concentration de 0,5M et 1M de NaCl ramène le potentiel de piqûration de +800 mV/ECS jusqu'aux environs de -100 mV/ECS. Pour Mos-HCO₃, cette augmentation de la concentration de NaCl n'a pas d'effet sur le potentiel de piqûration. Par ailleurs, nous pouvons relever des variations dans l'intensité des pics de dissolution anodique. Ceci devrait être lié aux valeurs de la CEC, qui dans le cas de Mos est plus faible que pour Mag et devrait favoriser davantage la formation des hydroxydes de fer.

Dans le cas des bentonites traitées aux carbonates, l'augmentation de la concentration de NaCl n'a pas d'effet sur l'allure des voltamogrammes. cette stabilité remarquée peut être expliquée par le pH alcalin des deux bentonites, mais aussi par l'éventuelle formation de FeCO₃.

Afin de comparer l'efficacité de traitements des bentonites par les inhibiteurs, nous avons rassemblé sur la (figure 3 .51) les voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par les bentonites traitées par les inhibiteurs chacun à part ainsi que les bentonites-Na dans une solution de concentration de 0,5M. On remarque une variation du potentiel de corrosion due à la nature des inhibiteurs.

Dans le cas de l'acier recouvert par Mag, on remarque que le déplacement anodique du potentiel de piqûration suit l'ordre suivant: Mag-Na < Mag-MoO₄ < Mag-WO₄ < Mag-HCO₃ < Mag-CO₃.

Dans le cas de Mos, l'ordre précédent est presque le même sauf qu'il n'y pas de différence entre les carbonates et les bicarbonates: Mos-Na < Mos-MoO₄ < Mos-WO₄ < Mos-HCO₃ ≈ Mos-CO₃.

Pour une concentration en NaCl 0,5M, on peut dire que le traitement des deux bentonites par les carbonates semble d'être le mieux approprié. Le traitement des deux bentonites par les carbonates parvient à rendre le pH alcalin à l'interface de l'acier ce qui favorise la formation des hydroxydes de fer. Les ions carbonates diminuent fortement la CEC des deux bentonites ce qui offre plus de chance aux ions ferreux libérés par l'acier à se précipiter sous forme de Fe(OH)₂ ou de FeCO₃ sur la surface de l'acier. D'autres paramètres peuvent influencer l'efficacité des ions carbonates tels que la température et la présence d'autres espèces chimiques.

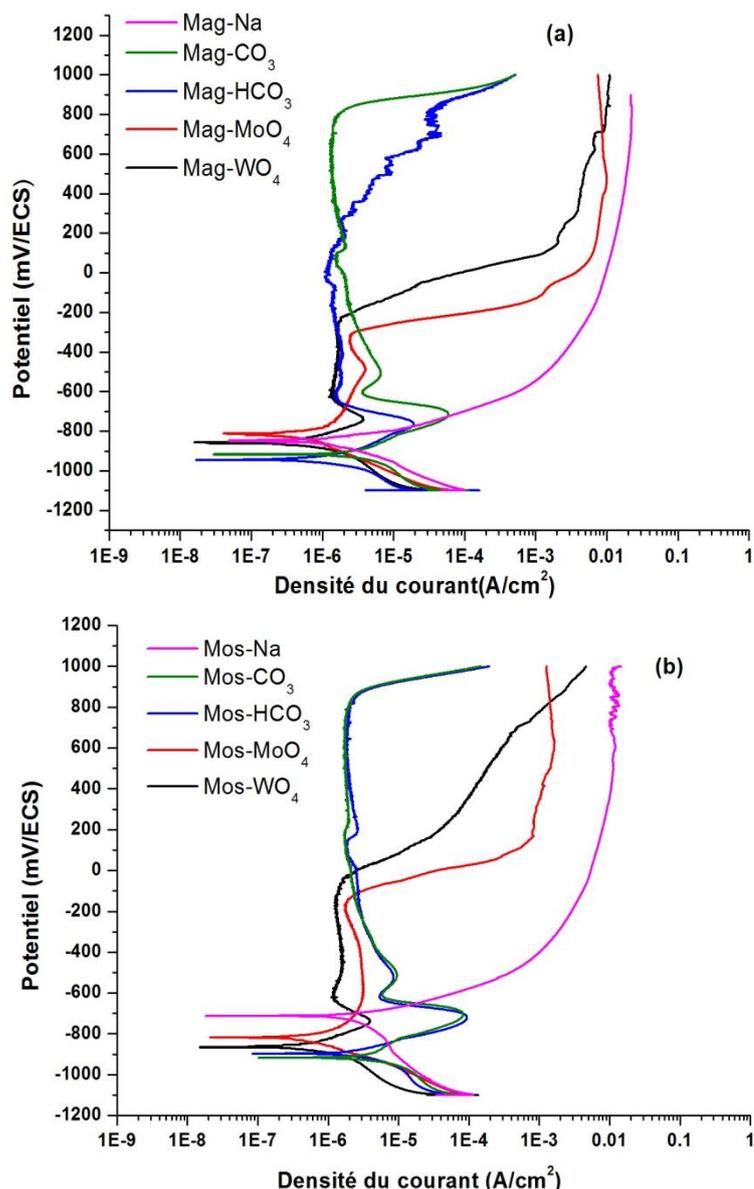


Figure 3. 51 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par des bentonites traitées par des inhibiteurs et dans NaCl 0,5M : (a) Mag, (b) Mos.

3.4.4. Effet de la température sur l'efficacité des bentonites traitées par les inhibiteurs

Le processus de passivation des aciers au carbone est fortement influencé par la température du milieu. Pour les aciers inoxydables, la passivation se fait via la formation de couche d'oxyde de Cr, Mo, Ti, ...etc. Pour l'acier au carbone, la passivation se fait par la formation du film passif issu de la dissolution du fer.

Dans le cas de l'acier recouvert par Mag traitées, on remarque que l'élévation de la température provoque des fluctuations du potentiel de corrosion ainsi qu'une

augmentation de la densité de courant des branches anodiques des voltamogrammes. D'autre part, l'augmentation de la température a provoqué un déplacement cathodique des potentiels de piqûration quelque soit la nature du traitement. Ce déplacement cathodique du potentiel de piqûration est plus remarquable pour la bentonite de Mag-WO_4 . Pour les autres traitements Mag-MoO_4 , Mag-HCO_3 et Mag-CO_3 , un faible déplacement est également visible.

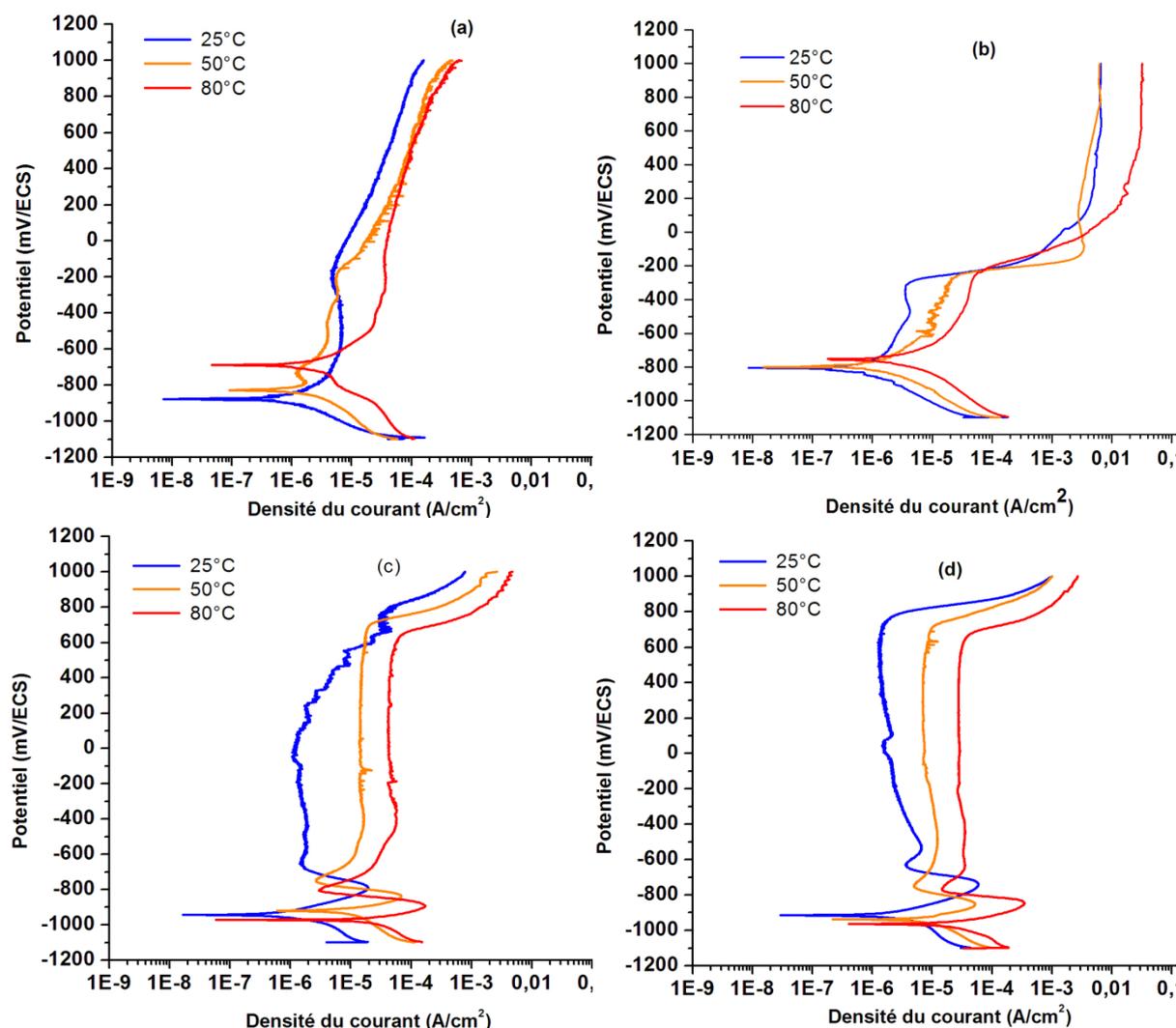


Figure 3. 52 : Voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par des bentonites traitées par des inhibiteurs dans solution de NaCl 0,5M à différentes températures: (a) Mag-WO_4 , (b) Mag-MoO_4 , (c) Mag-HCO_3 , (d) Mag-CO_3 .

La (figure 3. 53), montre l'influence de l'augmentation de la température sur les voltamogrammes de l'acier au carbone recouvert par Mos traitées. L'augmentation de la température déplace le potentiel de piqûration cathodiquement et provoque

une élévation de la densité de courant des branches anodiques. Pour le cas de Mos traitée, on observe les mêmes remarques, concernant le déplacement cathodique du potentiel de piqûration pour le traitement tungstates et le faible déplacement pour les autres traitements.

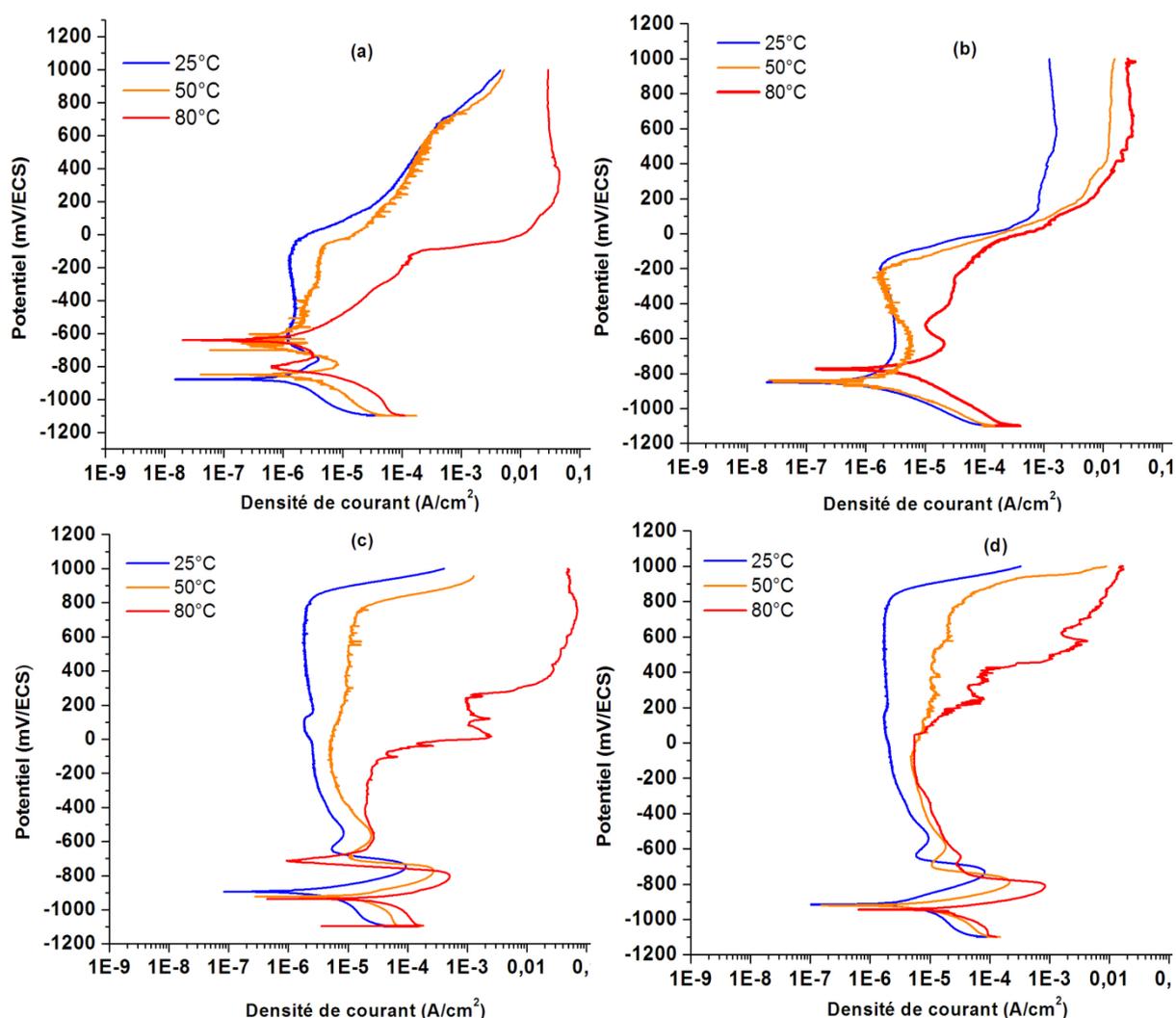


Figure 3. 53 Voltammogrammes de l'acier au carbone entouré par des bentonites traitées par des inhibiteurs dans solution de NaCl 0,5M à différentes températures:

(a) Mos-WO₄, (b) Mos-MoO₄, (c) Mos-HCO₃, (d) Mos-CO₃.

Les traitements des argiles par les inhibiteurs réduisent la densité de courant anodique et retardent le potentiel de piqûration de l'acier au carbone en présence des ions chlorures. L'augmentation de la température réduit la performance des inhibiteurs notamment pour les tungstates. La température active les sites d'échange et par conséquent elle augmente la capacité d'échange cationique et la mobilité des ions chlorure.

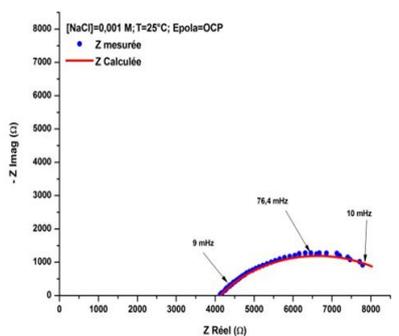
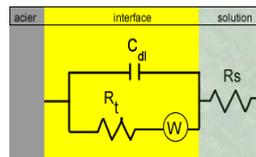
3.5. Impédances électrochimiques du système acier/argile/solution

L'analyse par spectroscopie d'impédances électrochimiques SIE a été menée en faisant varier plusieurs paramètres à savoir le potentiel de polarisation, la température la nature de l'argile qu'elle soit traitée ou pas par les inhibiteurs. Pour les systèmes acier/argile/solution, nous avons effectué au préalable une polarisation de 30 minutes à : -800, -700, -600, et -500 mV/ECS. Après cela on effectue les mesures SIE pour une gamme de fréquence qui s'étend de 10 mHz à 100 KHz. Nous avons limité l'amplitude du signal sinusoïdal à 10 mV pour ne pas déstabiliser le système. Le logiciel d'analyse rassemble les résultats dans des fichiers sous une forme de tableaux où pour chaque valeur de fréquence, nous avons les deux composantes de l'impédance : la partie imaginaire et la partie réelle. En appliquant le logiciel ZsimpWinTM, on trace alors le diagramme de Nyquist et on en déduit un schéma électrique équivalent que l'on essaye d'interpréter.

Ainsi on peut constater sur la figure suivante, le diagramme d'impédance électrochimique de l'acier au carbone plongé dans une solution chlorurée et polarisé au potentiel de corrosion. Le diagramme présente un demi-cercle qui reflète l'ensemble des réactions anodiques (oxydation du fer) et cathodiques (réduction de l'oxygène) à l'interface acier/solution. Les points bleus proviennent des mesures expérimentales. La courbe rouge provient de la simulation du schéma électrique équivalent. Les diagrammes de Nyquist, le schéma électrique équivalent et ses paramètres sont rassemblés dans le (tableau 3. 8).

Dans le schéma électrique, la résistance de transfert R_t représente les résistances de transfert des réactions cathodiques et anodiques, le terme W prend en considération les phénomènes de diffusion : celle de l'oxygène vers la surface de l'acier et celle des ions ferreux vers la solution. La capacité de la double couche C_{dl} regroupe l'ensemble des réactions non faradiques ayant lieu près de l'interface. Dans le schéma équivalent, nous avons également considéré la résistivité de la solution R_s . Le schéma électrique équivalent représente les processus électrochimiques en place.

Tableau 3. 8 : Diagrammes de Nyquist et schéma électrique équivalents de l'acier au carbone plongé dans une solution chlorurée après une polarisation au potentiel de corrosion.

Potentiel [mV/ECS]	Diagrammes Nyquist	Schéma électrique équivalent	Paramètres électriques du modèle
-587			$C_{dl} = 7,7 \times 10^{-7} \text{ F}$ $R_t = 0,64 \text{ Ohm}$ $W = 5,99 \times 10^{-6} \text{ S-sec}^5$ $R_s = 783 \text{ Ohm}$

Les résultats des expériences SIE pour le système acier/argile/solution sont regroupés dans les tableaux 3.9 et 3.10.

De ces résultats, on peut constater que, les allures des diagrammes de Nyquist dépendent du potentiel de polarisation. Pour des potentiels anodiques, les diagrammes de Nyquist présentent des demi-cercles dont la résistance de transfert diminue. Pour des valeurs de potentiels qui avoisinent le potentiel de corrosion : $E \approx -800 \text{ mV/ECS}$, le diagramme de Nyquist prend l'allure d'une boucle à haute fréquence suivie d'une droite linéaire à basse fréquence.

Tous ces diagrammes ont été modélisés sur la base d'un seul circuit électrique que nous nous sommes fixé (Figure 3. 54) en raison de ce qui suit : Toutes les réactions de transfert de charges : celles de l'oxydation du fer et toutes celles des processus de réduction qui ont lieu à la surface de l'acier sont représentées par une résistance de transfert R_t et par une capacité C_{dl} . Le contact de l'argile avec l'acier, réduit les réactions de transfert de charge en raison de la présence de particules isolantes. Ainsi, nous concevons une capacité C_2 pour représenter la proportion des phases isolantes en contact avec l'argile et une résistance R_2 pour rendre compte de la résistance au transfert de matière au niveau des pores. Loin de l'interface acier/argile, l'impédance au transfert ionique au sein de l'argile peut être représentée par un circuit RC en parallèle (R_3 et C_3). Enfin la résistance de la solution est représentée par R_s . Dans notre conception, nous avons considéré un élément supplémentaire W (Warburg) qui tient compte des processus de diffusion

de la matière dans tout le système. Ce schéma électrique est relativement proche à ceux proposés pour les surfaces sous un dépôt de tartre [140].

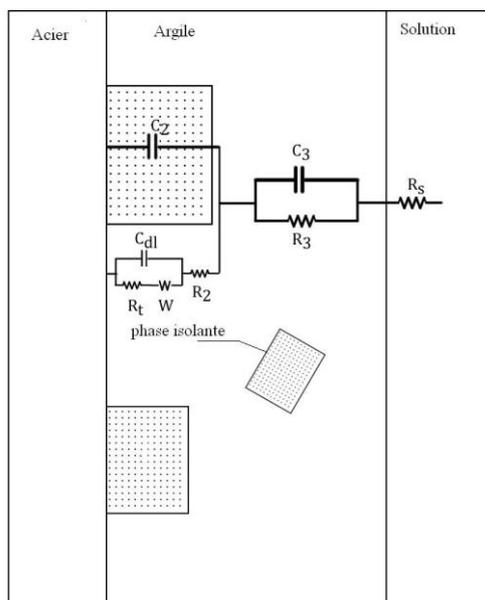


Figure 3. 54 : Circuit électrique équivalent proposé.

Les résultats de la simulation des diagrammes de Nyquist de l'acier entouré par Mag-Na sont regroupés dans le (tableau 3. 9). Ces résultats montrent, que quelque soit la valeur imposée du potentiel, la résistance de la solution R_s est presque la même. La valeur de la résistance de transfert de charge R_t diminue lorsque le potentiel de polarisation se déplace anodiquement où les réactions d'oxydation du fer sont favorisées. Les valeurs des C_3 et R_3 sont pratiquement stables quelque soit le potentiel de polarisation. Ceci devrait être attribué aux réactions chimiques qui se déroulent à l'intérieur de l'argile et qui sont loin de l'interface de l'acier. La variation du potentiel de polarisation fait varier les valeurs de R_2 et C_2 d'une façon aléatoire, ceci est en raison des réactions électrochimiques qui se passent à la surface de l'acier, ainsi qu'à la nature minéralogique de la phase isolante en contact avec l'acier. Les valeurs reportées dans le (tableau 3. 9), révèlent une variation de W en fonction du potentiel de polarisation. En effet, W , diminue lorsque le potentiel de polarisation devient plus anodique.

Le (tableau 3 .10) rassemble les résultats qui correspondent aux diagrammes de Nyquist de l'acier entouré par Mos-Na. A ces diagrammes nous ajoutant les résultats de la simulation en utilisant le même circuit équivalent de la (figure 3. 54).

Les diagrammes de Nyquist dans le cas de Mos-Na sont dans l'ensemble similaires à ceux obtenus avec Mag-Na. Quant aux résultats de la simulation, on note les mêmes observations déjà discutées dans le cas de Mag-Na avec des valeurs légèrement différentes qui reflètent surtout de la nature de l'argile.

Sur le (tableau 3. 11) nous avons regroupé les diagrammes de Nyquist de l'acier entouré par les deux bentonites Mag-Na et Mos-Na en faisant varier la température à un potentiel de polarisation de -800mV/ECS .

D'après les résultats du (tableau 3. 11), on observe que l'augmentation de la température n'influe pas sur les allures des diagrammes de Nyquist à -800 mV/ECS , mais elle influe sur les valeurs de la simulation des diagrammes. En effet, on observe des fluctuations des valeurs des composants du circuit électrique, ces variations sont dues à l'activation des réactions électrochimiques du système acier/argile/solution. En plus, on constate que les valeurs du Warburg à 80°C augmentent pour les deux bentonites. Cette augmentation du Warburg reflète la diffusion des ions vers la surface de l'acier afin d'assurer l'électroneutralité. En parallèle, les valeurs de la résistance de transfert diminuent à 80°C , en raison du transfert ionique qui devient plus important.

Les expériences SIE de la bentonite Mag traitée par les inhibiteurs de corrosion en contact avec l'acier à un potentiel de -700 mV/ECS sont présentées dans le (tableau 3. 12). Si on compare les allures des diagrammes de Nyquist obtenues avec Mag traitée aux inhibiteurs à l'allure du diagramme sans inhibiteur, on remarque une différence aux hautes fréquences, sauf pour le cas des molybdates. Les diagrammes de Nyquist présentent des boucles aux hautes fréquences et une droite de Warburg à basses fréquences. Les valeurs de la simulation présentées dans le même tableau indiquent de faibles valeurs de Warburg pour les traitements tungstates, bicarbonates et carbonates, reflétant l'efficacité de l'inhibition par le blocage des réactions à l'interface de l'acier.

Tableau 3. 9: Diagrammes de Nyquist et schéma électrique équivalents de l'acier au carbone entouré de Mag-Na après une polarisation de 30 min à chaque potentiel.

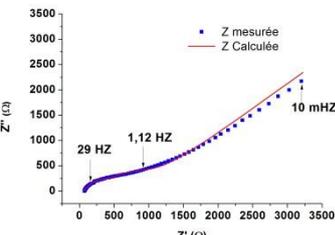
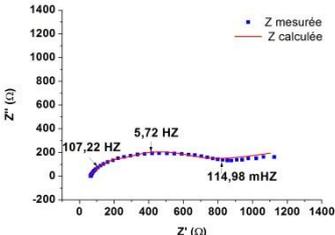
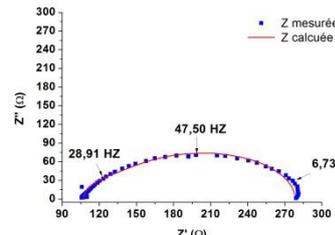
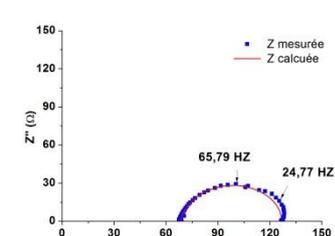
Solution	Potentiel [mV/ECS]	Nyquist	Paramètres électriques du model
Mag-Na, NaCl = 0,5M à 25°C.	-800		Rs= 72,66 Ohm C3= $1,64 \cdot 10^{-5}$ F R3= $3,77 \cdot 10^2$ Ohm C2= $5,38 \cdot 10^{-6}$ F R2= 57,41 Ohm Cdl= $4,72 \cdot 10^{-6}$ F Rt= $2,01 \cdot 10^{-3}$ Ohm W= $4,84 \cdot 10^{-6}$ S-sec ⁵
Mag-Na, NaCl = 0,5M à 25°C.	-700		Rs= 65,31 Ohm C3= $2,16 \cdot 10^{-5}$ F R3= $1,638 \cdot 10^2$ Ohm C2= $1,135 \cdot 10^{-5}$ F R2= 40,75 Ohm Cdl= $5,950 \cdot 10^{-5}$ F Rt= $1,51 \cdot 10^{-3}$ Ohm W= $4,07 \cdot 10^{-5}$ S-sec ⁵
Mag-Na, NaCl = 0,5M à 25°C.	-600		Rs= 110,10 Ohm C3= $1,54 \cdot 10^{-5}$ F R3= $1,656 \cdot 10^2$ Ohm C2= $1,135 \cdot 10^{-5}$ F R2= 54,58 Ohm Cdl= $6,48 \cdot 10^{-4}$ F Rt= $1,01 \cdot 10^{-3}$ Ohm W= $1,737 \cdot 10^{-3}$ S-sec ⁵
Mag-Na, NaCl = 0,5M à 25°C.	-500		Rs= 68,35 Ohm C3= $3,92 \cdot 10^{-5}$ F R3= $2,00 \cdot 10^2$ Ohm C2= $8,88 \cdot 10^{-5}$ F R2= 2,68 Ohm Cdl= $1,68 \cdot 10^{-4}$ F Rt= $0,89 \cdot 10^{-3}$ Ohm W= $6,74 \cdot 10^{-3}$ S-sec ⁵

Tableau 3. 10 Diagrammes de Nyquist et schéma électrique équivalents de l'acier au carbone entouré de Mos-Na après une polarisation de 30 min à chaque potentiel.

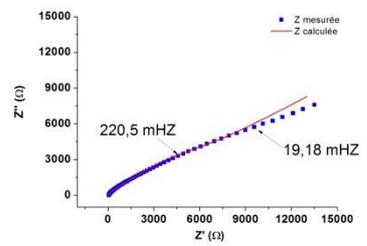
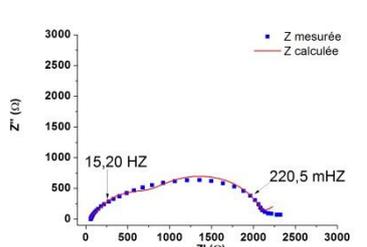
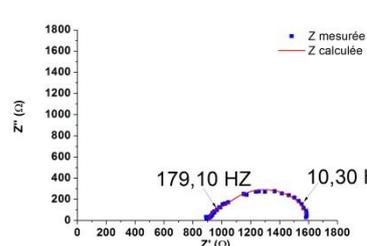
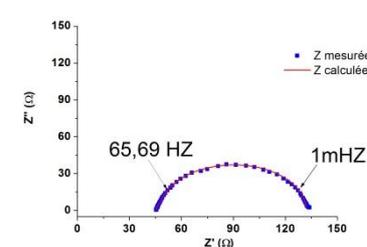
Solution	Potentiel [mV/ECS]	Nyquist	Paramètres électriques du model
Mos-Na , NaCl = 0,5M à 25°C.	-800		Rs= 51,22 Ohm C3= $8,33 \cdot 10^{-4}$ F R3= 10,90 Ohm C2= $4,86 \cdot 10^{-6}$ F R2= 88,52 Ohm Cdl= $2,86 \cdot 10^{-6}$ F Rt= 1367,80 Ohm W= $2,81 \cdot 10^{-5}$ S-sec ⁵
Mos-Na , NaCl = 0,5M à 25°C.	-700		Rs= 60,62 Ohm C3= $2,16 \cdot 10^{-5}$ F R3= 22,16 Ohm C2= $1,02 \cdot 10^{-5}$ F R2= 131,50 Ohm Cdl= $1,07 \cdot 10^{-4}$ F Rt= 1245 Ohm W= $1,50 \cdot 10^{-4}$ S-sec ⁵
Mos-Na , NaCl = 0,5M à 25°C.	-600		Rs= 46,01 Ohm C3= $2,80 \cdot 10^{-5}$ F R3= 17,67 Ohm C2= $2,40 \cdot 10^{-5}$ F R2= 25,30 Ohm Cdl= $1,68 \cdot 10^{-4}$ F Rt= 675 Ohm W= $4,81 \cdot 10^{-3}$ S-sec ⁵
Mos-Na , NaCl = 0,5M à 25°C.	-500		Rs= 45,52 Ohm C3= $8,64 \cdot 10^{-5}$ F R3= 2,80 Ohm C2= $5,52 \cdot 10^{-5}$ F R2= 67,64 Ohm Cdl= $4,24 \cdot 10^{-4}$ F Rt= 15,80 Ohm W= $7,60 \cdot 10^{-1}$ S-sec ⁵

Tableau 3. 11 : Diagrammes de Nyquist mesurée et simulée de l'acier au carbone entouré de Mag-Na et Mos-Na après une polarisation de 30 min à - 800 mV/ECS pour des température de de 25°C et 80°C.

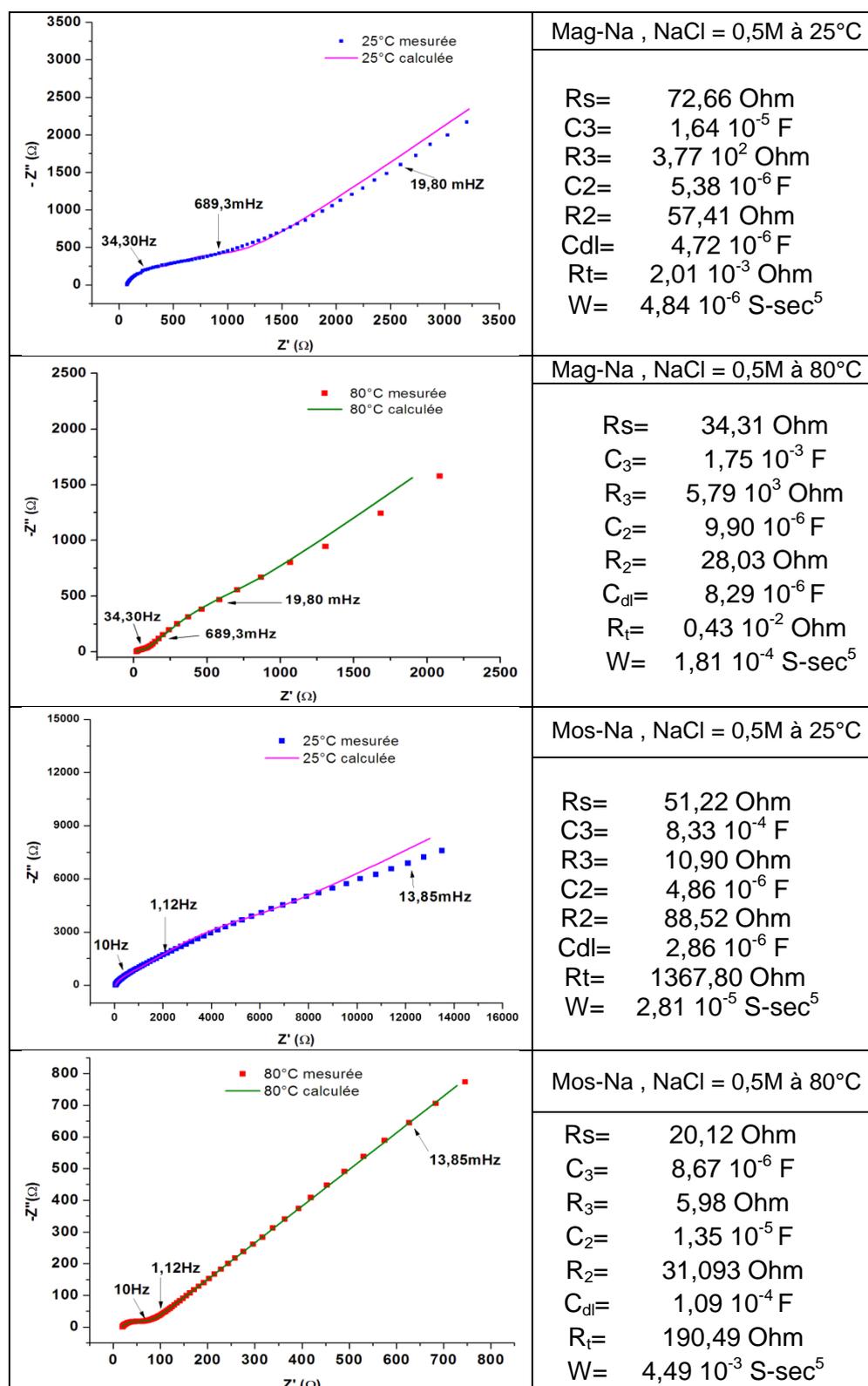
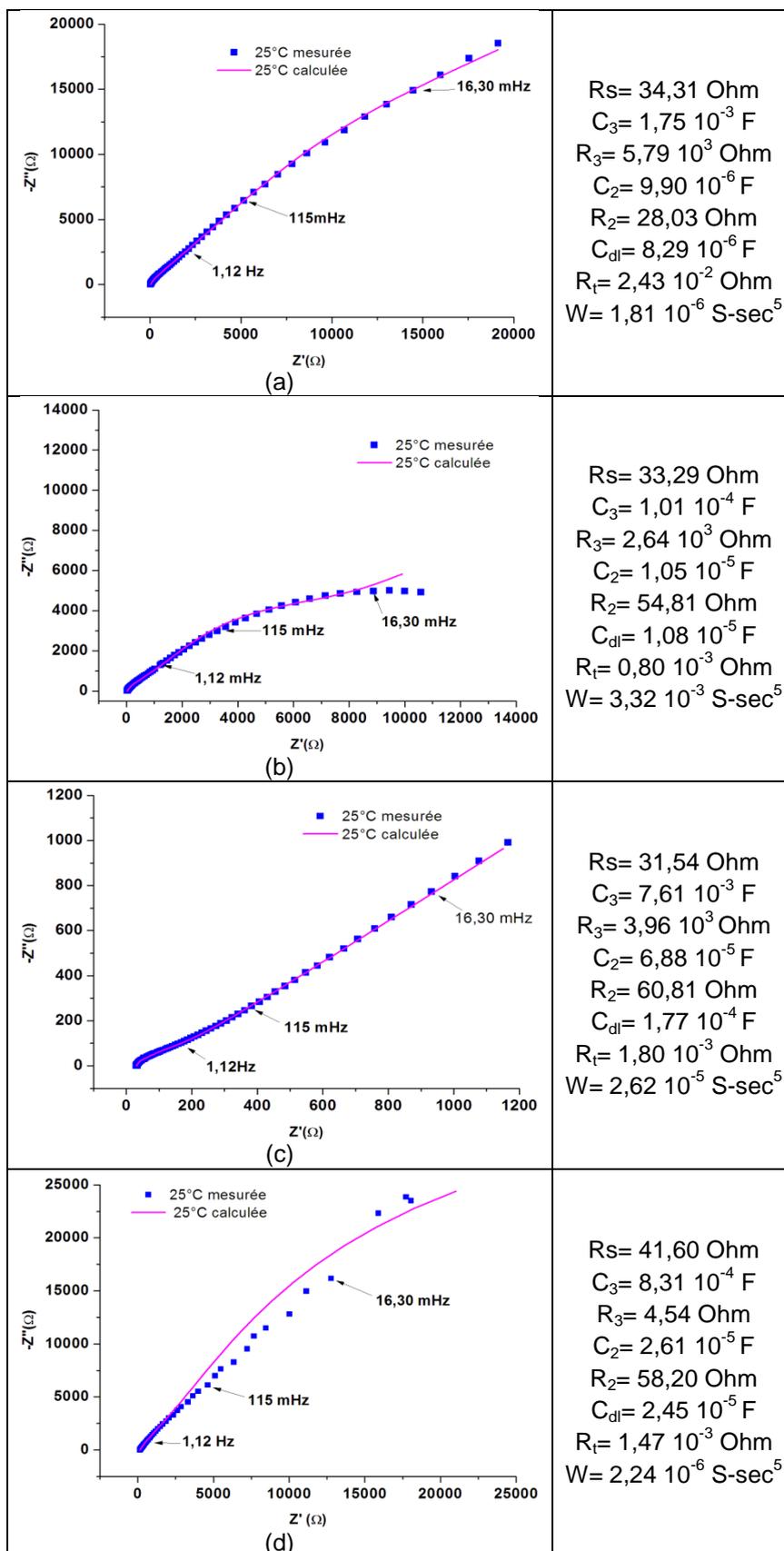


Tableau 3. 12 : Diagrammes de Nyquist mesurés et simulée de l'acier au carbone entouré de Mag chargé par les inhibiteurs après une polarisation de 30 min à -700 mV/ECS et 25°C : (a) Mag-WO₄, (b) Mag-MoO₄, (c) Mag-HCO₃, (d) Mag-CO₃.



CONCLUSION GENERALE

Notre travail nous a été proposé dans le cadre d'études préliminaires visant à comprendre le comportement d'argiles Algériennes dans un environnement radioactif, à haute température et pour de longues durées. Ce genre d'études est requis pour un programme d'électronucléaire qui doit prévoir au préalable la gestion des déchets qui seront générés, notamment ceux de haute et longue activité. Ce type de déchets sont appelés à séjourner plusieurs siècles dans des profondeurs géologiques enveloppés par des conteneurs en acier lesquels sont en contact direct avec l'argile. Il est donc tout-à-fait légitime de se préoccuper de la préservation de ce système, notamment de la corrosivité de l'argile et de l'effet des déchets sur les propriétés de celle-ci.

Nous avons considéré deux argiles de type bentonite provenant de deux régions : Mostaganem et Maghnia, distantes d'environ 250 km. Ce choix a été dicté par l'importance de ces gisements qui leur procure d'être les seuls actuellement à être exploités.

La caractérisation de ces matériaux et l'étude préliminaire qui a été consacrée à l'effet que possèdent certains cations : Na^+ , Ca^{2+} , K^+ sur les propriétés recherchées des argiles ont montré que :

- La rétention des cations dépend non seulement de l'énergie d'hydratation et des rayons des cations, mais également de la composition minéralogique propre à l'argile ;
- Malgré le taux élevé de montmorillonite dans l'argile provenant de Mostaganem, la quantité d'illite qu'elle renferme lui permet toutefois de retenir plus de potassium que l'argile provenant de Maghnia ;

- La capacité de gonflement des argiles dépend de la composition de celle-ci et également du traitement cationique. Ainsi, nous avons constaté que les bentonites sodiques se gonflent et retiennent plus de cations que les bentonites calciques et potassiques. Alors que Mag-Na se gonfle mieux que Mos-Na et ceci devrait être lié à la proportion élevée de montmorillonite que recèle Mag.

- L'examen par la DSC des bentonites traitées, a montré que les bentonites calciques peuvent retenir l'eau à des températures élevées comparées aux autres traitements ;

- L'étude consacrée à la cinétique d'hydratation a montré par ailleurs que les bentonites sodiques ont la capacité d'adsorber, et de façon rapide, d'importantes quantités d'eau. Seulement, la cinétique d'hydratation dépend de la pression de compactage. Nous avons en effet remarqué qu'à faible pression Mag-Na absorbe plus d'eau que Mos-Na. Cet ordre de performance s'inverse aux pressions élevées.

A l'issue de cette première phase, il nous est apparu que les traitements sodiques sont plus appropriés pour une éventuelle utilisation des bentonites dans le stockage des déchets radioactifs. Dans l'ensemble, Mag-Na affiche des qualités plus intéressantes que celles de Mos-Na.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons étudié le comportement électrochimique des systèmes acier/solution et acier/argile/solution.

- Pour le système acier/solution, nous avons vérifié la vulnérabilité de l'acier avec l'augmentation de la salinité et de la température. La présence d'inhibiteurs de corrosion tels que WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CO_3^{2-} ou HCO_3^- dans le milieu aqueux améliore le comportement de l'acier. L'ordre de performance des inhibiteurs s'établit comme suit : $WO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > CO_3^{2-} > HCO_3^-$.

- Pour le système acier/argile/solution, nous avons réalisé un montage électrochimique approprié. La validité de ce montage a été vérifiée à travers la reproductibilité des courbes voltamétriques. Le montage permet un transfert de charge entre la solution et la surface de l'acier. Toutefois, la présence de la phase argileuse déplace cathodiquement le potentiel de corrosion comparée au système acier/solution. Dans ces conditions, l'oxygène ne peut diffuser vers la surface de l'acier, ce qui provoque une réduction des réactions cathodiques. Aux potentiels anodiques, la bentonite, grâce à son pouvoir d'adsorption des cations, inhibe la formation des hydroxydes de fer à la surface de l'acier.

Les courbes voltamétriques, obtenues en faisant varier la CEC de la bentonite mettent en évidence une relation empirique entre cette CEC et l'agressivité de la bentonite. Ainsi, nous avons pu constater que la bentonite Mag-Na était plus corrosive que Mos-Na et ceci en raison de la valeur élevée de sa CEC.

Nous avons également constaté que pour le système acier/argile/solution l'augmentation de la salinité du milieu rend l'acier plus vulnérable. De même que l'augmentation de la température accélère les réactions anodiques. Toutefois, pour ce système, les ions de fer libérés par l'acier n'évoluent pas en des espèces ferreuses et ferriques comme c'est le cas des systèmes aciers/solutions aérées mais ils sont plutôt absorbés par les bentonites. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet des ions fer issus de la dégradation de l'acier sur les propriétés des bentonites. Nos résultats prouvent qu'en effet le pouvoir de gonflement et de rétention des cations par l'argile est réellement altéré. Compte tenu de la corrosivité des argiles pour les aciers et à l'opposé de la dégradation des propriétés de l'argile par les ions issus de la corrosion, nous avons proposé de traiter ces argiles par les mêmes inhibiteurs de corrosion étudiés auparavant avec le système acier/solution. Ces inhibiteurs ne présentent aucune toxicité connue qui peut nuire aux nappes souterraines. L'efficacité de réduction de la corrosion a été constatée. Seulement, l'examen des propriétés des bentonites traitées aux inhibiteurs a également montré une diminution des propriétés de gonflement et de rétention des cations. Celle-ci semble dépendre de la taille des anions qui proviennent des inhibiteurs.

La différence remarquable entre le système acier/solution et acier/argile/solution réside dans l'efficacité d'inhibition par les carbonates. En effet, en l'absence d'argiles, les carbonates sont très peu efficaces, alors que pour le système acier/argile/solution, nous avons relevé une nette diminution des courants anodiques et un déplacement important du potentiel de piqûration.

Comme cela a été le cas pour le système acier/solution, en présence d'argile le pouvoir d'inhibition des oxyanions se réduit avec l'augmentation de la salinité et de la température. La performance des inhibiteurs pour le système acier/argile/solution suit l'ordre : $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{WO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-}$.

Les expériences d'impédances électrochimiques nous ont permis de proposer un schéma électrique équivalent que nous avons exploité pour expliquer les réactions de transfert de charges et de matière à travers les interfaces et la phase argileuse.

Ce travail laisse entrevoir des perspectives d'études complémentaires.

Il serait particulièrement utile à l'avenir d'envisager :

- des études sur les mécanismes de corrosion en milieu anaérobique et en présence de H_2O_2 et d' H_2 . Une telle situation correspondrait à une phase envisagée dans l'évolution des systèmes conteneurs de déchets radioactifs/argile.
- des études concernant d'autres inhibiteurs de corrosion et d'autres matériaux tels que le cuivre et les aciers inoxydables ;
- de conduire des études statiques dans des chambres climatiques où on peut contrôler à la fois l'humidité, la température ainsi que le taux d'oxygène.

REFERENCES

1. Aepli F., Bechtold B., Brugger M., Rey M., Rychard S, Schorer M., «World energy outlook», Rapport technique de l'Agence Internationale de l'énergie, ISSN : 1421-0355, (Novembre 2014).
2. Yukiya A., "International Status and Prospects for Nuclear Power 2014", rapport AIEA, GOV/INF/2014/13-GC (58)/INF/6, (August 2014).
3. Kharecha, A.P. et Hansen, J.E, "Prevented mortality and greenhouse gas emissions from historical and projected nuclear power", Journal of Environment and Science Technologie, V.47, 4889 –4895.
4. AIEA., "Categorizing Operational Radioactive Wastes", Documentation technique AIEA, (2007).
5. Landolt, D., Davenport, A., Payer, J., Shoesmith, D., "A review of materials and corrosion issues regarding canisters for disposal of spent fuel and high-level waste in opalinus clay", ISSN 1015-2636, (2009).
6. Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire n°27 du 13 Avril 2005.
7. J Ahn, J. and Apted, M. J., "Geological repository systems for safe diposal of spent nuclear fuels and radioactive waste", Woodhead, New York , (2010).
8. AIEA., "Classification of radioactive waste", Documentation technique AIEA, (2009).
9. AIEA., "Disposal of radioactive waste. Austria ", Documentation technique AIEA, (2011).

10. Alexander, W.R. and McKinley L.E., "Deep geological Disposal of Radioactive Waste", Elsevier, Netherlands, (2007).
11. Noyes, R., "Nuclear Waste Cleanup Technology and Opportunities", Noyes Publications, New Jersey, (1995).
12. ANDRA., "Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue résultats et perspectives", Rapport technique ANDRA,(2005).
13. Ishigure,K., Nukii, T., Ono, S., "Analysis of water radiolysis in relation to stress corrosion cracking of stainless steel at high temperatures – Effect of water radiolysis on limiting current densities of anodic and cathodic reactions under irradiation", Journal of Nuclear Materials, V. 350, (2006), 56-65.
14. Pèlerin, E., Calas, G., Ildefonse, P., Jollivet, P., Galois L., "Structural evolution of glass surface during alteration: Application to nuclear waste glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, V. 356 ,(2010), 2497–2508.
15. Rosborg, B. and Werme, L., "The Swedish nuclear waste program and the long-term corrosion behaviour of copper", Journal of Nuclear Materials, V. 379, (2008), 142–153.
16. Shoesmith, W. and Noël, J. J., "Corrosion of Titanium and its Alloys", Shreir's Corrosion, V. 3,(2010), 2042-2052.
17. Revie, R.W. and Uhlig, H.H., "corrosion and corrosion control", John Wiley, New york, (2008).
18. Vignal, V., Zhang, H., Delrue, O., Heintz, O., Popa, I., Peultier, J., "Influence of long-term ageing in solution containing chloride ions on the passivity and the corrosion resistance of duplex stainless steels", Corrosion Science, V. 53, (2011), 894–903.
19. Tani, J.I., Mayuzumi, M., Hara, N., "Stress corrosion cracking of stainless steel canister for concrete cask storage of spent fuel", Journal of Nuclear Materials, V. 379, (2008), 42-47.
20. Marquis, F., Investigation on Corrosion Behavior of High-Level Waste Container Materials, John Wiley, USA, (2013).
21. Murray, H., "Applied clay mineralogy", Elsevier, Netherlands, (2006).
22. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., "Handbook of clay science", Elsevier, Netherlands, (2006).

23. Prêt, D., Sammartino, S., Beaufort, D., Meunier, A., Fialin, M., Michot, L.J., "A new method for quantitative petrography based on image processing of chemical element maps: Part I. Mineral mapping applied to compacted bentonites" *American Mineralogist*, V. 95, (2010), 1379-1388.
24. Laird, D.A., "Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates", *Clays and Clay Minerals*, V. 44, (1996), 553-559.
25. Ferrage, E., "Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00l de diffraction des rayons X, Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argillite du site Meuse-Haute Marne", Thèse de l'Université de Grenoble I, (2004).
26. Berend, I., Cases, J.M., François, M., Uriot, J.P., Michot, L., Masion, A., Thomas, F., "Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites: 2-The Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ -exchanged forms", *Clays and Clay Minerals*, V. 43, (1996), 324-336.
27. Bernard, M. and Busnot, F., "Usuel de chimie générale et minérale", Dunod, Paris, (1996).
28. Benard, J., Michel, A., Philibert, J., Talbot, J., "Métallurgie générale", Masson, Paris, (1991).
29. Landolt, D., "Traité des Matériaux : Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux", Presses polytechnique et universitaires Romandes, (Romandes), (1993).
30. Bagotsky, V.S., "Fundamentals of Electrochemistry", John Wiley, New Jersey, (2006).
31. Dabosi, F., Béranger, G., Baroux, B., "Corrosion localisée" Les Editions De Physique EDP Sciences, Paris, (2012).
32. Winston, R., "Uhlig's Corrosion Handbook", John Wiley, New Jersey, (2011).
33. Stephan, S., "Étude des mécanismes de corrosion de l'acier doux 1024 en milieux légèrement alcalins", thèse doctorat Université Sherbrooke, Québec, Canada, (1997).
34. Shreir, L.L., Jarman, R.A., Burstein, G.T., "Corrosion control", Butterworth-Heinemann, Oxford, (1994).
35. Pourbaix, M., "Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C", Gauthiers-Villars, Paris, (1963).

36. Ma, Y., Li, Y., Wang, F., "Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content", *Corrosion science*, V. 51, (2009), 997–1006.
37. Yang, Q. and Luo, J.L., "Effects of Hydrogen on Disorder of Passive Films and Pitting Susceptibility of Type 310 Stainless Steel", *Journal of the Electrochemical Society*, V.148, (2001), 29-35.
38. Kotz, J.C. and Treichel, J.P., "Chemistry & Chemical Reactivity", Saunders College Publishing, USA, (1996).
39. Boucherit, M.N., "Application de la spectroscopie Raman à l'étude de la corrosion électrochimique du fer et des aciers inoxydables. France", Thèse de Doctorat, université Paris VI, (1990).
40. Refait, P. and Genin, J.M.R., "The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride β -Fe₂(OH)3Cl in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite", *Corrosion Science*, V.39, (1997), 353–553.
41. Sato, N., "An overview on the passivity of metals", *corrosion science*, V.31, (1990), 1-19.
42. Macdonald, D.D. and Urquidi, M., "Theory of steady-state passive films", *Journal of the electrochemical Society*, V. 137, (1990), 2395-2402.
43. D'Alkaine, C.V. et Boucherit, M.N., "Potentiostatic growth of ZnO on Zn. The application of the Ohmic model", *Journal of the Electrochemical Society*, V. 144, (1997), 3331-3336.
44. Suter, T., Webb, E.G., Böhni, H., Alkire, R.C., "Pit initiation on stainless steels in 1M NaCl with and without mechanical stresses", *Journal of the Electrochemical Society*, V. 148, (2001), 174-185.
45. Williams, D.E. et Zhu, Y.Y., "Explanation for Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steels at Sulfide Inclusion", *Journal of the Electrochemical Society*, V. 147, (2000), 1763-1766.
46. Garfias, L.F. et Siconolfi, D J., "In situ high-resolution microscopy on duplex stainless steels", *Journal of the Electrochemical Society*, V. 147, (2000), 2525-2531.
47. Kruger, J., "Influence of Crystallographic Orientation on the Pitting of Iron in Distilled Water", *Journal of the Electrochemical Society*, V. 106, (1959), 736.

48. Scheiner, S. and Hellmich, C., "Stable pitting corrosion of stainless steel as diffusion-controlled dissolution process with a sharp moving electrode boundary", *Corrosion science*, V. 49, (2007), 319-346.
49. Darren, A.L. and Mallikarjuna, N.N., "A comprehensive investigation of copper pitting corrosion in a drinking water distribution", *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 1927-1938.
50. Shuqi, Z., Chunyu, L., Yameng, Q., Liqiang, C., Changfeng, C., "Mechanism of (Mg, Al, Ca)-oxide inclusion-induced pitting corrosion in 316L stainless steel exposed to sulphur environments containing chloride ion", *Corrosion science*, V. 67, (2013), 21-31.
51. Johnson, L. and King, F., "The effect of the evolution of environmental conditions on the corrosion evolutionary path in a repository for spent fuel and high-level waste in Opalinus Clay", *Journal of Nuclear Materials*, V. 379, (2008), 9-15.
52. Desgranges, C., Abbas, A., Terlain, A., "Model for low temperature oxidation during long term interim storage", *Proceedings of an International Workshop, France*, (2002).
53. Papillon, F., Jullien, M., Bataillon, C., "Carbon steel behaviour in compacted clay: two long term tests for corrosion prediction", *Proceedings of an International Workshop, France*, (2002).
54. Nakayama, G., Nakamura, N., Fukaya, Y., Akashi, M., Ueda, H., "Assessment of crevice corrosion and hydrogen-induced stress-corrosion cracks in titanium-carbon steel composite overpack for geological disposal of high-level radioactive waste", *Proceedings of an International Workshop, France*, (2002).
55. Odziemkowski, M.S., Schumacher, T.T., Gillham, R.W., Reardon, E.J., "Mechanism of oxide film formation on iron in simulating groundwater solutions: Raman spectroscopic studies", *Corrosion science*, V. 3, (1998), 371-389.
56. Fushimi, K., Yamamuro, T., Seo, M., "Hydrogen generation from a single crystal magnetite coupled galvanically with a carbon steel in sulfate solution", *Corrosion Science*, V. 44, (2002), 611-623.
57. King, F., "Microbiologically influenced corrosion of nuclear waste containers", *Corrosion*, V. 65, (2009), 233-251.

58. Maiya, P.S., Shack, W.J., Kassner T.F., "Stress corrosion cracking of candidate material for nuclear waste containers", *Corrosion*, V. 46, (2009), 954-963.
59. Martin, F.A., Bataillon, C., Schlegel, M.L., "Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment", *Journal of Nuclear Materials*, V. 379, (2008), 80-90.
60. Turnbull, A., "A Review of the possible effects of hydrogen on lifetime of carbon steel nuclear waste canisters", *Rapport technique NAGRA*, (2009).
61. Hiroki, A., and Laverne, J.A., "Decomposition of hydrogen peroxide at water-ceramic oxide interfaces", *Journal of Physical Chemistry B*, V. 109, . (2005), 3364–3370.
62. Corbel, C., Féron, D., Roy, M., Maurel, F., Trupin, V.W., Hickel, B., "Effect of irradiation on long term alteration of oxides and metals in aqueous solutions", *Proceedings of an International Workshop, France*, (2002).
63. Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution", *The Journal of Physical Chemistry*, V. 17, (1988), 513-520.
64. Plötze, M., Kahr, G., Stengele, R.H., "Alteration of clay minerals-gamma-irradiation effects on physicochemical properties", *Applied Clay Science*, V. 23,(2003), 195–202.
65. Herro, H.M., and Port, R.D., "The Nalco Guide to Cooling Water System Failure Analysis", McGraw-Hill, USA, (1993).
66. Chilingar, G.V., Mourhatch, R., Al-Qahtani, G.D., "The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers", Elsevier, Netherlands, (2008).
67. Wise, S.S., Holmes, A.L., Wise, J.P., "Particulate and soluble hexavalent chromium are cytotoxic and genotoxic to human lung epithelial cells", *Mutation research*, V. 610, (2006), 2-7.
68. Shibli, S.M.A., Saji, V.S., "Co-inhibition characteristics of sodium tungstate with potassium iodate on mild steel corrosion", *Corrosion Science*, V. 47, (2007), 2213–2224.

69. Boucherit, M.N., Amzert, S.A., Arbaoui, F., Hannini, S., Hammache, A., "Pitting corrosion in presence of inhibitors and oxidants. Anti-corrosion methods and materials", V. 55, (2008), 115-122.
70. Kamata, K., Sugahara, K., Yonehara, K., Ishimoto, R., Mizuno, N., "Efficient Epoxidation of Electron-Deficient Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-OH})_2]^{3-}$ ", Chemistry - A European Journal, V. 17, (2011), 7549–7559.
71. Sharma, M., Kumar, R.A.V., Singh, N., "Electrochemical evaluation of the synergistic effect of molybdate tungstate inhibitor mixtures in chloride ion medium and effect of Cl^- ion on inhibition efficiency of molybdate", Trans. Indian Inst. Met, V. 61, (2008), 251-254.
72. Rozenfeld, I.L., "Corrosion inhibitors", McGraw-Hill, New York, (1981).
73. Shaw, B.A., Davis, G.D., Fritz, T.L., Olver, K.A., "A Molybdate treatment for enhancing the passivity of aluminum in chloride containing environments", Journal Electrochemical Society, V. 137, (1990), 359-360.
74. Barré, T., Arurault, L., Sauvage, F.X., "Chemical behavior of tungstate solutions. Part 1. A spectroscopic survey of the species involved", Spectrochimica Acta Part A, V. 61, (2005), 551–557.
75. Guo, Y., Li, D., Hu, C., Wang, Y., Wang, E., Zhou, Y., Feng, S., "Photocatalytic degradation of aqueous organochlorine pesticide on the layered double hydroxide pillared by Paratungstate A ion, $\text{Mg}_{12}\text{Al}_6(\text{OH})_{36}(\text{W}_7\text{O}_{24})_4\text{H}_2\text{O}$ ", Applied Catalysis B: Environmental, V. 30, (2001), 337–349.
76. Vukasovich, M.S. and Farr, J.P.G., "Molybdate in corrosion inhibition—A review", Polyhedron, V. 5, (1986), 551–559.
77. Schweitzer, G.K., and Pesterfield, L.L., "The Aqueous Chemistry of the Elements", Louis Levine, USA, (2010).
78. Skoog, A.D., Crouch, S.R., Holler, F.J., West, D.M., "Chimie analytique", de boeck, France, (2012).
79. Zhang, G.A. and Cheng, Y.F., "Micro-electrochemical characterization and Mott–Schottky analysis of corrosion of welded X70 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution", Electrochimica Acta, V. 55, (2009), 316-324.

80. Li, D.G., Feng, Y.R., Bai, Z.Q., Zhua, J.W., Zheng, M.S., "Influence of temperature, chloride ions and chromium element on the electronic property of passive film formed on carbon steel in bicarbonate/carbonate buffer solution", *Electrochimica acta*, V. 52, (2007), 7877–7884.
81. Refait, P., Bourdoiseau, J.A., Jeannin, M., Nguyen, D.D., Romaine, A., Sabota, R., "Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions", *Electrochimica Acta*, V. 79, (2012), 210-217.
82. Parkins, R.N. and Zhou, S., "The stress corrosion cracking of C-Mn steel in CO₂-HCO₃⁻-CO₃²⁻ solutions.II: Electrochemical and other data", *Corrosion Science*, V. 39, (1997), 175-191.
83. Reichl, C., Schatz, M., Zsak, G., "WORLD MINING DATA of International Organizing Committee for the World Mining Congresses", *Rapport technique*, V.29, (2014).
84. Grim, R., Guven, N., "Bentonites: geology, mineralogy proprieties and uses", Elsevier, Netherlands, (1978).
85. Sadran, G., Millot, G., Bonifas, M., "The origin of bentonite deposits at Lalla Maghnia (Oran)", *Algeria Bull*, V. 5, (1955), 213-234.
86. Yukselen, Y. et Kaya, A., "Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils", *Journal of Engineering Geology*, V.2, (2008), 38–45.
87. Santamarina, J.C., Klein, K.A., Wang, Y.H., Prencke, E., "Specific surface: determination and relevance" , *Canadian Geotechnical Journal*, V. 39, (2002), 233–241.
88. Boucherit, M.N. and Tebbib, D., "A study of carbon steels in basic pitting environment", *Anticorrosion methods and materials*, V. 53, (2005), 365-370.
89. Macdonald, D.D., "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, V. 51, (2006), 1376–1388.
90. Ribaut, C., "Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée", *Thèse de doctorat*, (2008).
91. Barsoukov, E. and Macdonald, J.R., "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications", John Wiley, New York, (2005).

92. Muller, J., "Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate", Thèse de doctorat, Université Paris Est, (2010).
93. Ferrage, E., Tournassat, C, Rinnert, E., Lanson, B., "Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 69, (2005), 2797–2812.
94. Lee, J.O., Lim, J.G., Kang, I.M., Kwon, S., "Swelling pressures of compacted Ca-bentonite", *Engineering Geology*, V. 129, (. 2012), 20-26.
95. Pusch, R., Drawite, A.B., Yong, R.N., Nakano, M., "Stiffening of smectite buffer clay by hydrothermal effects", *Engineering Geology*, V. 116, (2010), 21-31.
96. Liu, X., Lu, X., Wang, R., Meijer, E.J., Zhou, H., "Acidities of confined water in interlayer space of clay minerals", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 75, (2011), 4978–4986.
97. Staunton, S. et Roubaud, M., "Adsorption of ¹³⁷Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength ,concentration of cs, k and fulvic acid", *Clays and Clay Minerals*, V. 45, (1997), 251-260.
98. Anderson, S.J. et Sposito, G., "Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge", *Soil Science Society of America Journal*, V. 55, (1991) , 1569–1576.
99. Eberl, D.D., "Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals", *Clays and Clay Minerals*, V. 28, (1980), 161-172.
100. Khan, S.A., Rehman, R., M Kahn, M., "Sorption of cesium on bentonite", *Waste Management*, V. 14, (1994), 629 – 642.
101. Salles, F., "Hydratation des argiles gonflantes :Séquence d'hydratation multi-échelle détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques", Thèse de doctorat, (2006).
102. Grim, R.E., "Clay Mineralogy", McGraw-Hill Book Company, USA, (1968).
103. Wentink, G.R. et Etzel, J.E., "Removal of Metal Ions by Soil", *Journal of Water Pollution Control Federation*, V. 44, (1972), 1561-1574.
104. Muhammad, N., "Hydraulic, diffusion, and retention characteristics of inorganic chemicals in bentonite", Thèse de doctreat, université de Florida, (2004).

105. Keijzer, T.J.S., Kleingeld, P.J., Loch, J.P.G., "Chemical Osmosis in Compacted Clayey Material and the Prediction of Water Transport", *Engineering Geology*, V. 53, (1999), 151-159.
106. Fajnor, V.S. and Jesendk, K., "Differential thermal analysis of Montmorillonite", *Journal of thermal analysis*, V. 46, (1996), 489-493.
107. Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure", HarperCollins College Publishers, New York., (1993).
108. Drits, V.A., Besson, G., Muller, E., "Improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates", *Clays and clay mineral*, V. 43, (1995), 718–731.
109. Suzuki, M., Ohashi, F., Inukai, K., Maeda, M., Tomura, S., Mizota, T., "Hydration enthalpy measurement and evaluation as heat exchangers of allophane and imogolite ", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, V. 109, (2001), 681-685.
110. Cseri, T., Bekassy, S., Figueras, F., Rizner, S., "Benzylation of aromatics on ion-exchanged clays", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 98,(1995), 101-107.
111. Komadel, P., Madejova, J., Rikova, J.H., Janek, M., Bujda, K.J., "Fixation of Li⁺ cations in montmorillonite upon heating", *Solid State Phenomena*, V. 90, (.2003), 497-502.
112. Wild, S., Kinuthia, J.M., Jones, G.I., Higgins, D.D., "Suppression of swelling associated with ettringite formation in lime stabilized sulphate bearing clay soils by partial substitution of lime with ground granulated blastfurnace slag", *Engineering Geology*, V. 51, (1999), 257-277.
113. Warr, L. and Berger, J., "Hydration of bentonite in natural waters: application of confined volume wet-cell X-ray diffractometry", *Journal of Physics and Chemistry of Earth*, V. 32, (2007), 247–258.
114. Onikata, M., Kondo, M., Hayashi, N., Yamanaka, S., "Complex formation of cation-exchanged montmorillonites with propylene carbonate: osmotic swelling in aqueous electrolyte solutions", *Clays and Clay Minerals*, V. 47, (1999), 672-677.
115. Tomioka, S., Kozaki, T., Takamatsu, H., Noda, N., Nisiyama, S., Kozai, N., Suzuki, S., "Analysis of microstructural images of dry and water-saturated

- compacted bentonite samples observed with X-ray micro”, *Applied clay science*, V. 47,(2010), 65–71.
116. Millero, F.J., Huang, F., Laferiere, A.L., “Solubility of oxygen in the major sea salts as a function of concentration and temperature”, *Marine Chemistry*, V. 78, (2002), 217–230.
117. Sato, N., “An overview on the passivity of metals”, *Corrosion science*, V. 31,(1990), 1-19.
118. Cáceres, L., Vargas, T., Herrera, L., “Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions”, *Corrosio science*, V. 51, (2009), 971–978.
119. Daub, K., Zhang, X., Wang, L., Qin, Z., Noël, J.J., Wren. J.C, “Oxide growth and conversion on carbon steel as a function of temperature over 25 and 80°C under ambient pressure”, *Electrochimica Acta*, V. 56, (2011), 6661– 6672.
120. Shreir, L.L., Jarman, R.A., Burstein, G.T., “Corrosion control”, third edition, Butterworth-Heinemann, United Kingdom, (1994).
121. Legrand, L., Savoye, S., Chausse, A., Messina, R., “Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate: carbonate”, *Electrochimica Acta* , V. 46, (2000), 111-117.
122. Barbalat, M., Lanarde, L., Caron, D., Meyer, M., Vittonato, J., Castillon, F., Fontaine, S., Refait, P., “Electrochemical study of the corrosion rate of carbon steel in soil: Evolution with time and determination of residual corrosion rates under cathodic protection”, *Corrosion Science*, V. 55,(2012), 246–253.
123. Jeannin, M., Calonnec, D., Sabot, R., Refait, P., “Role of a clay sediment deposit on the corrosion of carbon steel in 0.5 mol L⁻¹ NaCl solutions”, *Corrosion Science* , V. 52,(2010), 2026–2034.
124. Courtois, A. and Lassabatere, T., “Etude théorique et expérimentale de la corrosion en milieu poreux non saturé : application à l’interaction resaturation-corrosion en stockage”, *Rapport technique EDF*, (2001).
125. Dridi, W., “Couplage entre corrosion et comportement diphasique dans un milieu poreux : Application à l’évolution d’unstockage des déchets radioactifs”, *Thèse de doctorat*,(2005).

126. Li, Y.J., Wu, B., Zeng, X.P., Liu, Y., Ni, Y.M., Zhou, G.D., Ge, H.H., "The voltammetry–photocurrent response study of passivation of carbon steel in slightly alkaline solutions containing the corrosion inhibitor phosphor-polymaleic acid–ZnSO₄", *Thin Solid Films*, V. 405, (2002), 153-161.
127. Wang, L., Daub, K., Qin, Z., Wren, J.C., "Effect of dissolved ferrous iron on oxide film formation on carbon steel", *Electrochimica Acta*, V. 76, (2012), 208-217.
128. Balko, B., Bosse, S., Cade, A., Landry, E.J., Amonette, J., Daschbach, A., "The effect of smectite on the corrosion of iron metal", *Clays and Clay Minerals*, V. 60, (2012), 136–152.
129. Sander, A., Berghult, B., Broo, A.E., Johansson, E.L., Hedberg, T., "Iron corrosion in drinking water distribution systems-the effect of pH, calcium and hydrogen carbonate", *Corrosion Science*, V. 38, (1996), 44-55.
130. Lantenois, S., Lanson, B., Muller, F., Bauer, A., Jullien, M., Plançon, A., "Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization", *Clays Clay Mineral*, V. 53, (2005), 597—612.
131. Perronnet, M., Villiéra, F., Jullien, M., Razafitianamahavaro, A., Raynal, J., Bonnin, D., "Towards a link between the energetic heterogeneities of the edge faces of smectites and their stability in the context of metallic corrosion", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 71, (2007), 1463—1479.
132. Guillaume, D., Neaman, A., Cathelineau, M., Ruck, R.M., Peiffert, C., Abdelmoula, M., Dubessy, J., Villieras, F., Baronnet, A., Michau, A., "Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic Fe", *Clay Minerals*, V. 38, (2003), 281-302.
133. Manjanna, J., Kozaki, T., Sato, S., "Fe(III)-montmorillonite: Basic properties and diffusion of tracers relevant to alteration of bentonite in deep geological disposal", *Applied clay science*, V. 43, (2009), 208-217.
134. Ararem, A., Bouras, O., Arbaoui, F., "Adsorption of caesium from aqueous solution on binary mixture of iron pillared layered montmorillonite and goethite", *Chemical Engineering Journal*, V. 172, (2011), 230-236.
135. Tombácz, E. and Szekeres, M., "Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite", *Applied Clay Science*, V.34, (2006), 105-124.

136. Montes, G., Duplay, J., Martinez, L., Geraud, Y., Tournier, B.R., "Influence of interlayer cations on the water sorption and swelling–shrinkage of MX80 bentonite", *Applied clay science*, V. 23, (2003), 309-321.
137. Arbaoui, F. and Boucherit, M.N., "Comparison of two Algerian bentonites: Physico-chemical and retention capacity study", *Applied Clay Science*, V. 92, (2014), pp. 6-11.
138. Amzert, S.A., "Étude de la corrosion localisée d'un circuit de refroidissement semi-ouvert", *Mémoire de Magister, Université de Yahia Fares*, (2007).
139. Boukhari, Y., "Inhibition de la corrosion localisée d'un acier ordinaire par les carbonates et les bicarbonates", *Mémoire de Magister, Université de Saad Dahleb*, (2011).
140. Bousselmi, L., Fiaud, C., Tribollet, B., Triki, E., "Impedance Spectroscopic Study of a Steel Electrode in Condition of Scaling and Corrosion: Interphase Model", *ElectrochimicaActa*, V. 44, (1999), 4357-4363.