

Effet de la radiolyse sur les systèmes de corrosion anoxiques à très long terme des alliages ferreux

Hugues Badet

▶ **To cite this version:**

Hugues Badet. Effet de la radiolyse sur les systèmes de corrosion anoxiques à très long terme des alliages ferreux. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT : . tel-00945974

HAL Id: tel-00945974

https://theses.hal.science/tel-00945974

Submitted on 18 Feb 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE 397

Par Hugues BADET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX

Effet de la radiolyse sur les systèmes de corrosion anoxiques à très long terme des alliages ferreux

Directeur de recherche : Philippe DILLMANN

Soutenue le : 11 décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. Ludovic Bellot-Gurlet	MdC, HDR, Université Paris 6	Examinateur
M. Philippe Dillmann	DR, CNRS/LAPA	Directeur de thèse
M. Jean-Louis Marignier	CR, Docteur d'Etat, CNRS/LCP	Rapporteur
M. François Mirambet	Ingénieur de recherche, HDR, MCC/C2RMF	Rapporteur
Mme Delphine Neff	Ingénieure de recherche, HDR, CEA Saclay/LAPA	Examinatrice
M. Jean-Philippe Renault	Chercheur, CEA Saclay/LRad	Examinateur
Mme Denise Stammose	Ingénieure de recherche, IRSN	Examinatrice

« -Tauglich ! »

J. Š.

Remerciements

De très nombreuses personnes m'ont soutenu pour mener à bien ce travail de thèse et sans leur aide, cette étude n'existerait tout simplement pas. Je tiens donc ici à leur témoigner de toute ma gratitude.

Je tiens d'abord à remercier Philippe Dillmann pour m'avoir accueilli dans son équipe, d'accepter de diriger ces recherches et de m'avoir transmis l'enthousiasme du métier de chercheur.

J'aimerais également donner tous mes remerciements à Jean-Philippe Renault pour m'avoir permis de travailler au sein de son groupe, d'avoir co-encadré ce travail en montrant une grande ouverture d'esprit ainsi qu'une confiance sans faille pendant ces trois années.

Je souhaite remercier Jean-Louis Marignier d'avoir accepté de présider le jury, d'avoir été le rapporteur de cette thèse, ainsi que d'avoir apporté des réflexions très positives pour ce projet.

Je remercie François Mirambet pour avoir accepté d'être le rapporteur de ce travail et notamment d'avoir donné des suggestions d'intérêt pour les perspectives de cette étude.

Je voudrais remercier Ludovic Bellot-Gurlet pour avoir pris part au jury, ainsi que d'avoir été toujours à l'écoute pour l'interprétation et le développement des analyses Raman.

Je tiens également à remercier Denise Stammose pour avoir accepté de faire partie du jury, pour son accueil à IRMA et m'avoir permis de construire sans doute l'expérience charnière de ces travaux. J'ai particulièrement apprécié les discussions lors de nos diverses rencontres qui m'ont permis de beaucoup progresser.

J'aimerais remercier Delphine Neff pour avoir co-encadré ce projet et m'avoir permis, avec beaucoup de pédagogie, de mener à terme ce travail.

Je désire remercier aussi Gérard Baldacchino pour m'avoir guidé pour les travaux de simulation et de s'être montré disponible et très accueillant à chaque fois que je te sollicitais.

Je suis extrêmement reconnaissant envers Jean-Paul Gallien pour m'avoir fait partager une partie de son savoir-faire et de son expérience pour comprendre et mener à bien -entre autres- les manipulations avec un sens du tempo aiguisé. Merci pour ta bienveillance et tes compétences.

Tous les membres du LAPA m'ont témoigné de leur soutien durant ces années. J'aimerais les en remercier mille fois. Merci donc à Eddy Foy pour les nombreuses rotations d'anode et tes coups de mains multiples. Merci à Mandana Saheb (LISA) pour tes nombreux conseils et ton aide précieuse. Merci à Enrique Vega pour avoir supporté les réglages pointus du MEB-FEG et mon sens de l'humour. Merci à Sylvain Bauvais pour le travail d'analyse d'images et tes discussions sympathiques au quotidien. Merci à Alexandre Disser pour ta solidarité et ton sens du partage (pas uniquement que pour le bureau et les trombones). Merci également, pour tous les bons moments passés, à : Emeline, Marie-Pierre, Anne, Oli, Jean-Charles, Mickael, Emilien, Marine, Stéphanie, Camille, Florian K., Andréa, Yoanna, Florence, Sophie, Christophe, Lucile, Maxime.

L'ensemble de l'équipe du LRad m'a toujours bien appuyé dans mon projet et dans la vie de labo quotidienne. J'ai passé de très agréables moments avec vous bien que je n'ai été là que

ponctuellement. Je voudrais vous remercier pour toute l'aide que vous m'avez apportée et j'espère vous revoir tous prochainement. Merci notamment à : Evgeny Vladimirovich, Anna, Stéphanie, Stéphane, Serge, Georges, Sandrine, Christelle, Charles, Daniel, Géraldine, Dimitri, Imène, Sophie, Martin, Eleonora.

J'aimerais également remercier l'ensemble des personnes qui partage les locaux du « 637 ». Particulièrement, un grand merci à François Saillant, Didier Guillier et Jim Hoarau qui ont usiné à moindre frais un bon nombre des pièces pour les expériences et prodigué de nombreux conseils, et ce toujours dans la bonne humeur. Merci également à : Robert, Jean Louis, Pascal, Christian, Da, Elodie, Hervé, Franco, Caroline, Valérie, Suzy, Marouane, Yvan, Gérard, Elizabeth.

Merci à toute l'équipe d'IRMA pour m'avoir reçu dans leur labo et avoir veillé au bon fonctionnement des irradiations. Merci notamment à : Mickael Rabouin, Caroline Jean-Jacques, Mélanie Osmond et Sylvain Bondiguel.

Je voudrais remercier également toutes les personnes qui m'ont accueilli au LRMO qui ont réalisé de bon cœur toutes les analyses de chromatographie avec un savoir-faire remarquable. Merci à Murielle Ferry, Delphine Durand, Solenne Exposito et Vincent Dauvois.

J'aimerais remercier chaleureusement Bruno Coltrinari pour avoir fait tout ce travail long et fastidieux autour des soudures des cellules d'irradiation. Merci pour ton accueil et ton aide indispensable. Merci également à Patrick Berthault pour son aide pour les cellules.

Merci également à toutes les personnes du LECBA qui m'ont accueilli et donné de nombreux conseils sur divers aspects de ma thèse : Etienne Amblard pour les mesures de vitesse de corrosion, Laure Chomat pour la thermodynamique et Pascal Bouniol pour la cinétique.

L'un de mes objectifs personnels au début de cette thèse était de participer à un chantier de fouilles archéologiques. Je tiens donc à remercier énormément Florian Tereygeol et Andrey Nicolaevich Cherkasov pour m'avoir gracieusement accueilli dans leur équipe l'été, cela m'a permis de beaucoup apprendre et de me développer. Merci également à Denise Arribet-Derouin pour son accueil chaleureux à Compainville.

Je voudrais remercier Christelle Martin et Didier Crusset pour permettre une suite dans les idées de mes projets.

Evidemment, Merci à mes amis, pardonnez-moi de ne pas détailler ici le soutien vital que chacun vous m'avez apporté, ça serait sans doute trop long… De toute façon on se retrouve bientôt pour se raconter de nouvelles histoires, se satisfaire l'estomac et bien rigoler.

Enfin, Merci beaucoup à ma famille -pour tout-, notamment à mes parents, mes frères et mes grands-parents.

Table des matières

Liste des Figures 7
Liste des Tableaux 13
Liste des Equations 15

Introduction 16

Chapitre I Données bibliographiques 22
I.1 Contexte de l'étude [1-2] 24
I.1.1Les déchets nucléaires 24
I.1.2 Le stockage des déchets nucléaires 25
I.2 Corrosion du fer en milieu comparable à celui du stockage 28
I.2.1 Corrosion du fer en milieu anoxique 28
I.2.2 Corrosion du fer en milieu anoxique carbonaté 30
I.2.3 Corrosion en milieu soumis à des rayonnements ionisants 33
I.3 Données sur la corrosion de système contenant du fer en présence de rayonnements ionisants 37
I.3.1 Synthèse bibliographique sur l'effet de la radiolyse sur les phases d'oxydes et de carbonates de fer 37
I.3.2 Etudes de corrosion liée à la radiolyse de l'eau 41
I.4 Présence de composés organiques issus de la radiolyse de système carbonatée 48
I.5 Etudes connexes 50
I.5.1 Etudes de réacteurs naturelles relevant des traces de radiolyse 50
I.5.2 Irradiation de phases hors radiolyse 50
I.5.3 Sulfures de fer 50
I.5.4 Etude de corrosion couplant microbiologie et irradiation 50
I.6 Positionnement et objectifs de l'étude 51

Chapitre II Méthodologie et moyens 52
II.1 Méthodologie 54
II.1.1 Démarche générale 54
II.1.2 Démarche expérimentale 54
II.2 Echantillons 56
II.2.1 Echantillons court-terme 56
II.2.2 Analogues archéologiques (échantillons de long-terme) 58
II.2.3 Solutions de traitement 60
II.2.4 Cellule d'irradiation 60
II.3 Irradiation 62
II.3.1 Type de rayonnement et choix de dose 62
II.3.2 Cellule d'irradiation IRMA 63
II.3.3 Gammacell 64
II.4 Techniques d'analyses 65
II.4.1 Analyses du solide 65
II.4.2 Analyses de solution 70
II.4.3 Analyse de gaz 71
III. Simulations de la cinétique des réactions chimiques avec et sans irradiation 71

Chapitre III Approche analytique. Echantillons « court-terme » de coupon de fer 74
III.1 Nature des produits de corrosion 76

III.1.1 Solution sans carbonates 76
III.1.2 Solution désaérées carbonatées 86
III.2 Vitesses de corrosion 104
III.2.1. Solutions désaérées sans carbonates 104
III.2.2. Solutions désaérées avec carbonates 106
III.3. Analyses de solutions 110
III .3.1 Evolution du pH 110
III.3.2. Mesure de Carbone Inorganique Total (CIT) 113
III.3.3. Mesure de Carbone Organique Total (COT) 114
III.3.4. Acides carboxyliques 115
III.3.5. Mesure de fer total en solution 116
III.4 Analyses de gaz 121
III.4.1. Echantillon non irradié 121
III.4.2. Echantillons irradiés 122
III.5 Bilan 123

Chapitre IV Echantillons d'analogue archéologique 126
IV.1 Système de corrosion avant expérimentation : morphologie globale de la couche de produits de corrosion 128
IV.2 Système de corrosion après remise en corrosion 133
IV.2.1 Sur coupe transversale post mortem 133
IV.2.2 Produits de corrosion néoformés sur le métal mis à nu par la découpe 141
IV.2.3 Produits de corrosion précipités au fond des cellules d'expérimentation 145
IV.2.4 Composé organique 147
IV.3 Analyses de solutions 148
IV.3.1. Changement d'aspect 148
IV.3.2. pH et fer total en solution 149
IV.3.3. Espèces organiques 149
IV.4 Bilan 150

Chapitre V Simulation des cinétiques du système H_2O-HCO_3^--Fe^{2+} sous irradiation 152
V.1. Présentation du système 154
V.1.1 Groupes de réactions 154
V.1.2 Données d'entrée du système 158
V.2. Simulation de la variation de pH 160
V.2.1 Effet de la présence de fer 160
V.2.2 Effet de l'irradiation 162
V.3 Etude des espèces du fer 166
V.3.1 Fer total en solution 166
V.3.2 Etude de l'évolution de la valence du fer avec l'irradiation 169
V.3.3 Fer total corrodé 171
V.4 Etude des gaz 173
V.4.1 Comparaison des valeurs simulées et expérimentales 173
V.4.2 Distribution des espèces 174
V.5 Etude du carbone inorganique total en solution 176
V.6 Etude du carbone organique 176
V.7 Bilan 179

Chapitre VI Discussion 182
VI.1 Expérience sur les coupons de fer en milieu d'eau désaéré carbonatée 184
VI.2 Comparaison avec les expériences de coupons de fer en milieu d'eau désaérée non carbonatée 190

VI.3 Augmentation des vitesses de corrosion sous irradiation : effet de la dose cumulée ou du débit de dose ? 191
VI.4 Effet de la radiolyse sur la production de gaz 191
VI.5 Les analogues archéologiques 192
VI.6 Espèces organiques 193
VI.7 Bilan de la discussion 194

Conclusion 196

Références bibliographiques 201
Annexe 1 : Protocole de préparation de solutions 208
Annexe 2: Fichier d'entrée CHEMSIMUL© 209

Liste des Figures

Figure 1: Représentation schématique du système multibarrière pour le site de stockage des déchets nucléaires[1] 25
Figure 2: Schéma d'un colis de stockage[2] 26
Figure 3: Variation calculée du potentiel redox du milieu dans l'argile de barrière ouvragée pour le concept de stockage de SKB[4] 27
Figure 4: Vitesses moyennes de corrosion estimées des conteneurs pendant les premières années de stockage [25] 31
Figure 5: Terminologie d'un système de corrosion ancien enfoui selon une coupe transversale d'après Neff [29] 32
Figure 6: Equation bilan de la radiolyse de l'eau 33
Figure 7: Débit de dose préconisé par l'ANDRA en fonction de l'épaisseur du conteneur et de la durée d'enfouissement[2] 35
Figure 8: Chaîne de Allen permettant la recombinaison du dihydrogène et du peroxyde d'hydrogène 35
Figure 9: Equation générale de la radiolyse des ions fer(II) et fer(III) tirée de Wren*[50]* 37
Figure 10: Mécanisme de formation de lépidocrocite colloïdale sous irradiation selon Yakabuskie[59] 39
Figure 11: Evolution des ions fer (II) et fer (III) en fonction de la dose cumulée d'après Čuba[70] 42
Figure 12: Evolution de la vitesse de corrosion suivant différents débits de dose à 90°C d'acier forgé obtenus par Marsh[81] 44
Figure 13: Evolution de la vitesse de corrosion de différent matériau à 250°C et 0,3 kGy.h^{-1} (1 Gy= 100 rad) obtenu par Nelson[83] 45
Figure 14: Evolution de la vitesse de corrosion avec et sans irradiation à 11Gy.h^{-1} à 30°C d'acier obtenus par Smart[84] 46
Figure 15: Evolution de la vitesse de corrosion avec et sans irradiation à 300 Gy.h^{-1} à 30°C d'acier obtenus par Smart[84] 46
Figure 16: Evaluation des vitesses de corrosion après 180 jours avec et sans irradiation à 1 kGy.h-1 selon Debryun[87] 47
Figure 17: méthodologie générale de la thèse et outils analytiques utilisées pour la caractérisation des différentes phases des systèmes 55
Figure 18: Exemple de clou archéologique avant/après découpe 58
Figure 19: Opération de soudage des tubes RMN étape par étape 61
Figure 20: Composants et schéma de principe de la cellule d'irradiation pour les analogues archéologiques 61
Figure 21: Schéma de principe du montage de remplissage des cellules en atmopshère contrôlée 62
Figure 22: porte échantillons utilisé dans IRMA et schéma de principe 63
Figure 23: Suivi des débits de dose à 10 et 20cm de la source pour les durées d'études 64
Figure 24: suivi de la température à l'intérieur de la chambre d'irradiation IRMA pour la durée de l'étude (capteur "Est" de la cellule) 64
Figure 25: Gammacell
Figure 26: Débit de dose du Gammacell mesuré sur la durée de l'étude 65
Figure 27: Cellule d'analyse à atmosphère contrôlée 66

Figure 28: Exemple de données brutes de suivi de perte de masse par desquamation 68
Figure 29: Détermination de V1 et de V2 et des points A, B, C et D 69
Figure 30: Détermination des points EFGH 69
Figure 31: Exemple de simulation CHEMSIMUL: distribution des différentes espèces aqueuses de fer (III) suivant la durée d'irradiation (conditions non précisées) 72
Figure 32: Photographies des échantillons expérimentés en milieu d'eau pure en fonction de la dose cumulée et du temps d'expérience 77
Figure 33: Photographies macroscopiques de l'échantillon B5 (0 kGy, 99 j) et B13 (302 kGy, 99 j) (verre jauni par l'irradiation) dans leurs tubes d'expérimentation 78
Figure 34: Photographie macroscopique des bulles à la surface de l'échantillon B8 (8 kGy, 16 j) 78
Figure 35: Photographie macroscopique des particules en solutions de l'échantillon B10 (38 kGy, 14 j) 79
Figure 36: Photographies détaillées de l'échantillon B15 (830 kGy, 99 j) 79
Figure 37: Microscopies optiques (X10) des échantillons B2 (0 kGy, 14 j) et B12 (302 kGy, 99 j) 80
Figure 38:Microscopie optique (X10) de l'échantillon B16 (830 kGy pour 99 j d'expérimentation) 80
Figure 39:Clichés MEB-FEG à grossissement x1000 des échantillons B2 (0 kGy, 14 j) (cliché 1), B5 (0 kGy, 99 j) (cliché 2), B7 (8 kGy, 14 j) (cliché 3) et B13 (302 kGy, 99 j) (cliché 4) 81
Figure 40: Analyse pointés EDX réalisée sur la couche de produits de corrosion de l'échantillon B13 (302 kGy, 99 j) 82
Figure 41: Clichés MEB-FEG des particules détectées à la surface des échantillons B10 (38 kGy, 14 j) 82
Figure 42: Analyse EDX réalisée sur une particule détectée sur l'échantillon B10 (38 kGy, 14 j) 83
Figure 43: Spectre Raman obtenu sur l'échantillon B10 (38 kGy, 14 j)(rouge) comparé au spectre de référence de la magnétite[30](échantillons archéologique)(noir) 84
Figure 44: Spectre Raman obtenu sur l'échantillon B14 (830 kGy, 99 jours)(rouge) comparé au spectre de référence de la magnétite[30](échantillons archéologique)(bleu) 84
Figure 45: Spectre Raman obtenu sur l'échantillon B15 (rouge) comparé au spectre de référence de la lépidocrocite (poudre de synthèse vérifié par µDRX) (noir) 85
Figure 46: Photographies des échantillons mis en corrosion en milieu carbonate en fonction de la dose cumulée et du temps d'expérience 87
Figure 47: Micrographies optiques (x10) des échantillons A9 (non irradié, 244 j) et A23 (irradié à 395 kGy, 244 j) 88
Figure 48: Micrographies optiques (x10) des échantillons A16 (irradié à 38 kGy, 15 j) et A33 (irradié à 1918 kGy, 340 j) 89
Figure 49: Micrographies (x10) des produits de corrosion d'échantillon irradié et non irradié pour les durées d'expérience de 15, 244 et 340 j 89
Figure 50: Cliché MEB-FEG de la couche de produit de corrosion de l'échantillon A3 (0 kGy, 14 j) 90
Figure 51: Cliché MEB-FEG de la couche de produit de corrosion de l'échantillon A14 (8 kGy, 16 j) ... 90
Figure 52: Cliché MEB-FEG de la couche de produit de corrosion de l'échantillon A10 (0 kGy, 340 j). 91
Figure 53: Cliché MEB-FEG de la couche de produit de corrosion de l'échantillon A26 (637 kGy, 340 j) 91
Figure 54: Cliché MEB-FEG des cristaux en rosace de la couche de produits de corrosion de l'échantillon A20 (395 kGy, 109 j) 92
Figure 55: Cliché MEB-FEG des amas de cristaux denses détectés sur l'échantillon A13 (8 kGy, 15 j). 93
Figure 56: Cliché MEB-FEG des amas de cristaux denses détectés sur l'échantillon A26 (697 kGy, 340 j) 93

Figure 57: Cliché MEB-FEG des amas de cristaux denses détectés sur l'échantillon A32 (1918 kGy, 340 j)..... 94
Figure 58: Clichés MEB-FEG des cristaux de la couche de produits de corrosion de l'échantillon A28 (1088 kGy, 109 j) 94
Figure 59: Analyse EDX réalisée sur les cristaux de la couche de produits de corrosion de l'échantillon A28 (1088 kGy, 109 j) 95
Figure 60: Spectres Raman réalisés sur les couches de produits de corrosion des échantillons A3 (0 kGy, 15 j) (rouge) et A32 (1918 kGy, 340 j)(vert) et comparé au spectre Raman du phase de référence de chukanovite [31] (échantillon archéologique)(noir) 96
Figure 61: Spectre raman réalisé sur la couche de produit de corrosion de l'échantillon A26 (697 kGy, 340 j) comparé au spectre raman de la ferrihydrite (poudre de synthèse vérifiée par µDRX) (noir)... 97
Figure 62: Spectre Raman réalisé sur la couche de produit de corrosion de l'échantillon A29 (1088 kGy, 109 j) comparé aux spectres de la lépidocrocite et de la goethite (poudres de synthèse vérifiées par µDRX) 97
Figure 63: Cliché MEB-FEG de la couche de produit de corrosion de l'échantillon A 29 98
Figure 64: Analyse pointé EDX-MEB réalisée sur un nanocristal de la couche de produits de corrosion de l'échantillon A29 98
Figure 65: Microscopie optique de l'échantillon A16 (38 kGy, 15 j) avec des composés organiques .. 99
Figure 66: Spectre raman obtenu sur une particule rouge vif détectée sur l'échantillon A16 (38 kGy, 15 j) comparé au spectre simulé du phénol : zone 150-1700 cm^{-1}(haut) et zone 3000-3600 cm^{-1} (bas) 100
Figure 67: Spectre raman obtenus sur la couche de produits de corrosion A18 (38 kGy, 16 j)(rouge) comparé au spectre de la chukanovite de référence (échantillon archéologique)(noir) 101
Figure 68: Spectre raman obtenu sur la couche de produits de corrosion de l'échantillon A32 (1918 kGy, 340 j) (rouge) comparé au spectre de la chukanovite de référence (échantillon archéologique) (bleu) 101
Figure 69: Cliché MEB-FEG montrant un composé organique sur l'échantillon A14 (8 kGy, 16 j)..... 102
Figure 70: Cliché MEB-FEG montrant un composé organique sur l'échantillon A17 (38 kGy, 15 j)... 102
Figure 71:Cliché MEB-FEG montrant des composés organiques sur l'échantillon A35 (1918 kGy, 340 j) 103
Figure 72: Vitesses de corrosion des échantillons non irradiés en eau pure en fonction du temps d'expérimentation 105
Figure 73: Vitesses des échantillons expérimentés en eau pure 15jours en fonction de la dose cumulée 105
Figure 74: Vitesses de corrosion des échantillons à 99 jours en eau désaérée pure en fonction de la dose cumulée 106
Figure 75: Vitesses de corrosion des échantillons non irradiés en fonction du temps d'expérimentation 107
Figure 76: Vitesses moyennées sur trois coupons des échantillons expérimentés 15jours en fonction de la dose cumulée..... 107
Figure 77:Vitesses moyennées de corrosion (sur deux ou trois coupons) des échantillons à 109 jours en fonction de la dose cumulée 108
Figure 78: Vitesses de corrosion des échantillons à 244 jours en fonction du débit de dose 108
Figure 79: Vitesses moyennées de corrosion (sur trois coupons) des échantillons à 340 jours en fonction du débit de dose 109

Figure 80: Vitesses de corrosion des échantillons carbonatés sur la durée de l'expérience en fonction du temps 109
Figure 81: pH finaux des solutions désaérées sans carbonates 110
Figure 82: pH finaux des solutions carbonatées non irradiées contenant des coupons de fer suivant la durée d'expérimentation 112
Figure 83:pH finaux des solutions carbonatées contenant des coupons de fer suivant la dose cumulée 113
Figure 84: Evolution du CIT des solutions d'eau désaérées carbonatées sans coupon de fer en fonction de la dose 113
Figure 85: Evolution du CIT des solutions désaérées carbonatées avec coupon de fer en fonction de la dose 114
Figure 86: Evolution du COT des solutions désaérées carbonatées en fonction de la dose cumulée 115
Figure 87: Fer total en solution des échantillons d'eau désaérée sans carbonates non irradiée suivant la durée d'expérimentation 116
Figure 88: Fer total en solution des échantillons d'eau désaérés sans carbonates suivant la dose cumulée 117
Figure 89: Fer total en solution des échantillons d'eau désaérée carbonatée non irradiée suivant la durée d'expérimentation 118
Figure 90: Fer total en solution des échantillons d'eau désaérés carbonatées suivant la dose cumulée 119
Figure 91: Fer total en solution des échantillons irradiés en eau désaérée carbonatée suivant le pH final des solutions 119
Figure 92: Microscopie optique (x10) de l'échantillon sans traitement GL12_120a_D 129
Figure 93: Microscopie optique (x10) de l'échantillon sans traitement GL11_04_D 129
Figure 94: Microscopie optique (x10) d'un détail de la couche de produit de corrosion de l'échantillon sans traitement GL12_120a_D avec les spectres Raman associés 131
Figure 95: Microscopie optique (x10) d'un détail de la couche de produit de corrosion de l'échantillon sans traitement GL11_04_D avec les spectres Raman associés 132
Figure 96: Microscopie optique (x10) de l'échantillon avec traitement sans irradiation GL12_120a_B 134
Figure 97: Microscopie optique (x10) de l'échantillon avec traitement sans irradiation GL11_04_B 134
Figure 98: Microscopie optique (x10) d'un détail de la couche de produit de corrosion l'échantillon avec traitement sans irradiation GL12_120a_B avec les spectres Raman associés 135
Figure 99: Microscopie optique (x10) d'un détail de la couche de produit de corrosion l'échantillon avec traitement sans irradiation GL11_04_B avec les spectres Raman associés 136
Figure 100: Microscopie optique (x10) de l'échantillon avec traitement avec irradiation GL12_120a_A 137
Figure 101: Microscopie optique (x10) de l'échantillon avec traitement avec irradiation GL11_04_C 138
Figure 102: Microscopie optique (x10) d'un détail de la couche de produit de corrosion de l'échantillon avec traitement avec irradiation GL12_120a_A avec les spectres Raman associés 139
Figure 103: Microscopie optique (x10) d'un détail de la couche de produit de corrosion de l'échantillon avec traitement avec irradiation GL11_04_C avec les spectres Raman associés 140
Figure 104: Photographie de la couche de produit de corrosion néoformée après traitement sans irradiation de l'échantillon GL11_04_B 142

Figure 105: Spectres Raman obtenus sur la couche de produit de corrosion néoformée après traitement sans irradiation de l'échantillon GL11_04_B 143
Figure 106: Photographie de la couche de produit de corrosion néoformée après traitement avec irradiation de l'échantillon GL11_04_C 144
Figure 107: Microscopie optique (x5) de la couche de produit de corrosion néoformée après traitement avec irradiation de l'échantillon GL12_120a_A 144
Figure 108: Spectre Raman obtenu sur la couche de produit de corrosion néoformée après traitement avec irradiation de l'échantillon GL12_120a_A 144
Figure 109: Photographie des précipités en fond de cellule après traitement sans irradiation de l'échantillon GL11_04_B et après traitement avec irradiation de l'échantillon GL11_04_C 145
Figure 110: Spectre Raman obtenu sur les espèces précipitées en fond de cellule après traitement sans irradiation de l'échantillon GL11_04_B 145
Figure 111: Spectre Raman obtenu sur les espèces précipitées en fond de cellule après traitement avec irradiation de l'échantillon GL11_04_C 146
Figure 112: Spectre Raman obtenu sur les composés incolores résiduels de la solution de l'échantillon irradié GL11_05_A 148
Figure 113: photographie de la solution de l'échantillon non irradié GL12_120a_B et de la solution laiteuse de l'échantillon irradié GL12_120a_A 148
Figure 114: Schéma récapitulatif des résultats de l'étude d'irradiation d'analogues archéologiques 151
Figure 115: pH simulés en fonction de la durée d'irradiation à 1 kGy/h suivant la présence et l'absence de fer (modèle 3) 160
Figure 116: pH simulés en fonction de la durée d'irradiation en fonction de la présence et de l'absence des réactions 405 et 408 161
Figure 117: Simulations du pH en fonction de la durée d'expérimentation irradié 47 jours à 1 kGy/h selon les modèles 1, 2 et 3 162
Figure 118: Simulations du pH pour 86 jours d'irradiation en fonction du débit de dose selon le modèle 1 163
Figure 119:Simulations du pH pour 86 jours d'irradiation en fonction du débit de dose selon le modèle 2 163
Figure 120: Simulations du pH pour 86 jours d'irradiation en fonction du débit de dose selon le modèle 3 164
Figure 121: Simulations du pH après 86 jours d'irradiation selon le débit de dose (modèle 3) 165
Figure 122: Simulations du pH en fonction des doses cumulées expérimentales selon les modèles 1, 2 et 3 166
Figure 123: simulations du fer total en solution en fonction de la durée d'expérimentation en fonction des modèles choisis sans irradiation 167
Figure 124: simulations du fer total en solution en fonction de la durée d'irradiation selon les modèles à 0,3 kGy/h 168
Figure 125: simulation de la concentration en carbonate de fer en fonction de la durée d'irradiation à 0,3 kGy/h 168
Figure 126: Simulations du fer total en solution en fonction des doses cumulées expérimentales selon les modèles 1, 3 et 3bis 169
Figure 127: Simulation des espèces aqueuses de fer de valence (II) en fonction de la durée d'irradiation selon le débit de dose (modèle 3) 170

Figure 128 : Simulation des espèces aqueuses de fer de valence (III) en fonction de la durée d'irradiation selon le débit de dose (modèle 3) 170
Figure 129:Simulation des espèces aqueuses de fer de valence II des espèces aqueuses de fer de valence III et ceci pendant et après irradiation en utilisant le modèle 3 pour la mise en solution de fe^{2+}. Le débit de dose est de 0,3 kGy/h. 171
Figure 130: Simulations du fer total transformé en fonction des doses cumulées expérimentales selon les modèles 2, 3 et 2bis 172
Figure 131: Simulation de la production de gaz (somme de H_2, O_2 et de CO_2) comparé à la valeur expérimentale en fonction de la durée d'expérimentation pour une irradiation de 47 jours à 0,3 kGy/h selon les modèle 2, 3, 3bis..... 174
Figure 132: Simulation de la production de gaz comparé à la valeur expérimentale en fonction de la durée d'expérimentation pour une irradiation de 47 jours à 1 kGy/h selon les modèle 2, 3, 3bis 174
Figure 133: Simulation de la distribution des espèces gazeuses en fonction de la durée d'expérimentation pour une irradiation à 0,3 kGy/h pendant 47 jours avec le modèle 3bis..... 175
Figure 134: Simulations du CIT en fonction des doses cumulées expérimentales selon le modèle 2bis 176
Figure 135: Simulation de la concentration en ion formiate et oxalate en fonction de la durée d'irradiation en fonction du débit de dose (modèle 1) 177
Figure 136: Simulation de la concentration en ion formiate et oxalate en fonction de la durée d'irradiation en fonction du débit de dose (modèle 2) 178
Figure 137:m Simulation de la concentration en ion formiate et oxalate en fonction de la durée d'irradiation en fonction du débit de dose (modèle 3) 178
Figure 138: Simulation de la concentration en ion formiate et oxalate en fonction de la durée d'irradiation à 1 kGy/h sans fer en solution 178
Figure 139: Diagramme E-pH à 298 K et 0,001 M en carbonates du fer [15] 185
Figure 140: Mécanismes d'augmentation de la vitesse de corrosion sous irradiation par la baisse du pH.. 189

Liste des Tableaux

Tableau 1: Principales caractéristiques des eaux interstitielles de l'argile de type Callovo-Oxfordien[1] 27
Tableau 2: Phases principales rencontrées dans la corrosion du fer 29
Tableau 3: terminologie des conditions d'oxydo-réduction en fonction de la teneur en oxygène dans le milieu [10] 30
Tableau 4: Nature des phases rencontrées pour la corrosion du fer en milieu carbonaté 30
Tableau 5: rendement radiolytiques primaires sous rayonnement gamma à pH neutre[39] 34
Tableau 6: Débit de dose maximal à la surface des surconteneurs des différents concepts de stockage européen[40] 35
Tableau 7: résumé des concentrations finales en peroxyde d'hydrogène et en espèces organiques des travaux de radiolyse d'eaux carbonatées [43-46] 36
Tableau 8: Données rapportées par Roussy [52] 38
Tableau 9: Récapitulatif des mesures de vitesses de corrosion sous irradiation 48
Tableau 10 : Récapitulatif des échantillons et de leurs conditions d'expérimentation 57
Tableau 11 : Nomenclature et conditions d'expérimentation des échantillons d'analogues archéologiques 59
Tableau 12: Extrapolation des ordres de grandeur des doses cumulées utilisés en équivalent en années de stockage 63
Tableau 13: Récapitulatif des analyses Raman et MEB-FEG des échantillons désaérés sans carbonate 85
Tableau 14: Récapitulatif des analyses effectuées sur les coupons de fer en solution d'eau carbonatée 104
Tableau 15: Valeurs de $R_{D0.3}$ et R_{D1} en fonction de la durée d'expérimentation 110
Tableau 16: pH des solutions carbonatées sans coupons de fer en fonction de leurs conditions d'expérience 111
Tableau 17: Analyses par chromatographie ionique de l'acide formique et de l'acide acétique dans les échantillons expérimentés à 109 j 116
Tableau 18 : Récapitulatif des conditions d'expérimentations des échantillons pour les analyses de gaz 120
Tableau 19: Pression partielle des gaz détectés dans l'échantillon non irradié A4 (43 j) 120
Tableau 20: Pression partielle des gaz détectés dans les échantillons A23 (395 kGy, 223 j) et A31 (1088 kGy, 223 j) 121
Tableau 21: Comparatif des bilans molaires calculés et expérimentaux des échantillons A23 (395 kGy, 223 j) et A31 (1088 kGy, 223 j) 122
Tableau 22: Récapitulatif des analyses de gaz 122
Tableau 23: Résumé des phases cristallines détectées dans les échantillons sans traitement 133
Tableau 24: Résumé des phases cristallines détectées dans les échantillons avec traitement 141
Tableau 25: Résumé des phases cristallines détectées en fond de cellule et à la surface métallique mise à nu par la découpe 147
Tableau 26: Mesures de pH et de fer total en solution des solutions ayant contenu un échantillon archéologique 149
Tableau 27: Mesures de COT des solutions ayant contenu un échantillon archéologique 150

Tableau 28: Mesures des concentrations en acides carboxyliques en solution des solutions ayant contenu un échantillon archéologique 150
Tableau 29: Groupe de réactions d'entrée dans le fichier de simulation 154
Tableau 30: Rendements primaires utilisés dans les simulations 158
Tableau 31: Concentration initiales utilisées dans les simulations 159
Tableau 32: Conditions d'irradiation utilisées dans les simulations 159
Tableau 33: Récapitulatif des réactions d'hypothèse modèle utilisé dans les simulations 160
Tableau 34: équations agissant le pH dans les simulations 161
Tableau 35: Résumé des résultats de simulation des différentes variables selon les modèles..... 180
Tableau 36: Réactions cathodiques contrôlant la corrosion en fonction des différents milieux anoxiques 184
Tableau 37: Réaction agissant sur le pH sous irradiation..... 186

Liste des Equations

Équation 1: demi-équation cathodique de la corrosion du fer en milieu anoxique 28
Équation 2: demi-équation anodique de la corrosion du fer en milieu anoxique 28
Équation 3 demi-équation anodique de la corrosion du fer en milieu anoxique acide..... 28
Équation 4: Réaction bilan de la corrosion du fer en milieu anoxique 28
Équation 5: Réaction de précipitation de l'hydroxyde ferreux 28
Équation 6: Réaction de Schikorr 29
Équation 7: Réaction cathodique en milieu carbonaté..... 30
Équation 8: Réaction bilan de la corrosion du fer en milieu carbonaté..... 30
Équation 9: Réaction de transformation sous irradiation d'oxy-hydroxyde de fer en magnétite d'après Gracien [56]..... 39
Équation 10 : Mécanisme de réaction sous irradiation de la transformation de l'akaganéité en magnétite d'après Wang[57] 39
Équation 11: Réaction de Fenton appliquée au carbonate de fer d'après Hug[48]..... 40
Équation 12: Dissolution de l'hématite sous irradiation d'après Capobianco[64]..... 40
Équation 13: Exemple de réactions permettant la production d'espcèes organiques sous irradiation48
Équation 14: Equation générale de synthèse de type Fischer-Tropsch 49
Équation 15: Réaction de Dussan inverse 49
Équation 16: Equation générale de la radiolyse de la molécule d'eau 155
Équation 17: Equation générale de la radiolyse des espèces carbonatées 155
Équation 18: Equation générale de la radiolyse des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} 155
Équation 19: Equations utilisées dans nos simulations expliquant les variations de production de gaz entre les modèle avec et sans précipitation de carbonate de fer..... 173
Équation 20 : Equations utilisées dans nos simulations expliquant les variations de production de dioxygène entre les modèles avec et sans production de dihydrogène par corrosion 175
Équation 21: Equation impliquées dans le mécanisme d'accumulation des espèces organiques sous irradiation..... 177
Équation 22: précipitation de la chukanovite 184

Introduction

INTRODUCTION

Dans de nombreux pays ayant développé un programme nucléaire, la question de la gestion des déchets radioactifs à vie longue sur le long-terme est un enjeu de société majeur. Une des solutions étudiées par la communauté scientifique est le stockage de ces déchets en formation géologique profonde. En France, cette solution est prise en charge par l'ANDRA (Agence Nationale des Déchets Radioactifs) qui a notamment mis en œuvre un concept de stockage multi-barrière pour protéger les déchets du milieu environnant.

Parmi les matériaux utilisés dans ce projet, des surconteneurs en acier faiblement alliés sont recommandés pour réaliser la barrière supplémentaire aux matrices de confinement en verre et au conteneur en acier inoxydable des déchets nucléaires. Après une période de plusieurs dizaines d'années qui suivra la fermeture du site de stockage, le milieu auquel ces conteneurs seront exposés sera une solution aqueuse anoxique et en fonction de la composition géologique accueillant le site de stockage, très probablement carbonatée. Le principal processus de dégradation que subiront les conteneurs métalliques sera lié à leur corrosion dans les milieux considérés. Une interrogation majeure demeure, quand il s'agit d'évaluer l'ampleur de ces dégradations et de les modéliser de manière fiable : celle de l'influence des radiations sur les mécanismes et les cinétiques de corrosion. En effet, en présence de rayonnements gamma émis par les déchets, le phénomène de radiolyse de l'eau pourra avoir lieu, modifiant potentiellement le milieu et, partant, les processus de corrosion.

Les études de corrosion anoxique en milieu carbonaté sans irradiation sont nombreuses et montrent deux aspects favorables. En effet, les vitesses de corrosion dans ce milieu seraient très lentes sur le long-terme, et ce, grâce à l'effet protecteur des couches de produits de corrosion qui ralentissent les phénomènes de transport quand leur densité augmente au cours du temps.

Le phénomène de la radiolyse de l'eau, découvert il y a environ un siècle et largement étudié après la seconde guerre mondiale, engendre la décomposition sous rayonnement de la molécule d'eau en espèces oxydantes et réductrices. Ces espèces vont potentiellement avoir un impact sur le système de corrosion. Bien que les effets à long-terme de l'irradiation la corrosion aqueuse en milieu aéré soient reconnus comme mineurs (Dossier ANDRA 2005), les effets en milieu anoxique restent méconnus et la littérature concernant ce domaine est contradictoire. Cet état de fait est encore plus marqué si on considère les milieux carbonatés, et de nombreuses questions cruciales restent en débat. Parmi ces questions, l'influence de la radiolyse en fonction du débit de dose sur l'évolution de la vitesse de corrosion est l'une des plus étudiée et les différents travaux existants peuvent prédire des augmentations, des diminutions ou bien l'absence de modification de vitesse de corrosion sous irradiation. Les effets de la radiolyse de l'eau sur ces systèmes de corrosion doivent donc être évalués car ils pourraient avoir un impact sur les vitesses de corrosion des aciers et donc l'épaisseur des surconteneurs de stockage.

Les études de prédictions à long-terme peuvent être développées selon plusieurs approches complémentaires. La première consiste à étudier des coupons métalliques corrodés en laboratoire dans des conditions proches de celles du stockage et sous irradiation. Il est alors possible de mesurer l'évolution de différents paramètres du système en fonction des conditions d'irradiation. Ces approches constituent la majorité des études effectuées à l'heure actuelle, mais restent encore largement incomplètes et nécessitent notamment de récolter plus de données sur l'évolution des vitesses et la caractérisation des phases solides constituant les systèmes de corrosion. Si leur grand avantage est la maitrise et la mesure précise d'un grand nombre de paramètres aux cours des expériences, une de leurs principales limites est le fait qu'elles ne peuvent être réalisées que sur des durées très courtes en comparaison de celles envisagées pour le stockage. En complément des approches expérimentales, la modélisation des processus de radiolyse a connu un essor certain ces

dernières années. A travers des simulations informatiques, le devenir des espèces chimiques sous radiolyse, à travers des jeux multiples de réactions, a pu être étudié en fonction de la variation de différents paramètres. Il apparaît cependant que peu de travaux ont été spécifiquement menés pour les milieux carbonatés anoxiques. Enfin, afin de prendre en compte la spécificité du long terme, liée à la problématique du stockage, l'étude d'analogue archéologique (objets archéologiques corrodés dans des conditions proches du stockage du point de vue de la chimie du milieu) et leur remise en corrosion dans des conditions contrôlées est une méthode originale qui permet de compléter les données de court terme. Cette approche a été utilisée dans de nombreux travaux pour aider à la compréhension des systèmes de corrosion et leur évolution sur ces périodes de plusieurs siècles. Elle n'a en revanche jamais été tentée sous irradiation.

Le but de ce travail de thèse est d'apporter des données nouvelles dans ces trois approches, éminemment complémentaires. Il vise d'une part tenter de mieux appréhender les mécanismes de corrosion de coupons de fer pur dans différentes conditions milieux aqueux désaérés, carbonatés ou non, et sous irradiation. Par ailleurs ces expériences sur des systèmes de court terme seront complétées par l'irradiation d'objets archéologiques en milieu désaéré carbonaté qui tenteront d'apporter des informations sur le comportement d'un système de corrosion complexe et de long-terme vis-à-vis du rayonnement. A travers un jeu de données de constantes cinétiques chimiques, des simulations complètent ce travail dans le but d'expliquer les résultats expérimentaux.

Cette thèse est organisée en six chapitres. Le premier chapitre constitue une revue bibliographique sur la connaissance de l'effet de la radiolyse de l'eau sur des systèmes de corrosion du fer, notamment carbonatée. Il donnera une vue d'ensemble des travaux en lien avec ce sujet et permettre de tenter une étude critique de la littérature.

Notre approche et la méthodologie employée pour mener à bien les expérimentations seront développées dans le deuxième chapitre. Les techniques de caractérisation et leur couplage y seront détaillés, ainsi que la présentation des corpus d'échantillons expérimentaux.

Les résultats concernant l'effet de la radiolyse sur la corrosion en milieu aqueux désaéré et en milieu désaéré carbonaté de coupons de fer pur seront détaillés dans le troisième chapitre. La nature des produits de corrosion sera examinée, ainsi que l'évolution des vitesses de corrosion sur une durée de 340 jours avec et sans irradiation. L'évolution de la chimie des solutions (pH, teneur en fer total, CIT-COT) et l'évaluation de la phase gazeuse d'échantillons avec et sans irradiation seront également données.

Le quatrième chapitre s'intéressera aux modifications des systèmes de corrosion d'analogues archéologiques avec la remise en corrosion avec et sans irradiation en milieu carbonatée désaéré. La composition des couches de produits de corrosion sera commentée, ainsi que les produits néoformés dans la cellule d'expérimentation et à la surface des objets. L'évolution de la chimie des solutions sera détaillée également.

Notre travail de simulation de cinétiques des espèces chimiques sous irradiation fera l'objet du cinquième chapitre. Les limites de cette approche et les hypothèses émises seront explicitées, avant de présenter le système de simulation. Les résultats obtenus sur l'évolution notamment de la chimie des solutions sous irradiation seront comparés à ceux obtenus expérimentalement. La validité de nos modèles et des données issus de cette étude sera alors discutée.

Une discussion regroupant l'ensemble des résultats donnés par ce travail de thèse constituera le sixième chapitre. Elle permettra entre autres de rassembler l'évolution de la chimie des solutions avec celle des vitesses de corrosion et de comparer les modifications des produits de corrosion dans le système de court-terme et de long-terme.

Chapitre 1 : Données bibliographiques

Chapitre.I Données bibliographiques

Ce chapitre est composé de trois parties : dans un premier temps, il se consacre au contexte du stockage des déchets radioactifs ainsi qu'à la problématique de leur gestion. Dans un second temps, les données bibliographiques concernant la corrosion du fer en milieu comparable à celui du stockage seront détaillées, en particulier celles concernant les prédictions à long-terme et les phénomènes de corrosion sous irradiation, avant de conclure dans un troisième temps en présentant le positionnement du travail de thèse.

I1. Contexte de l'étude [1-2]

I.1.1Les déchets nucléaires

Que ce soient en hôpital, en laboratoire ou bien en centrale électrique, les éléments radioactifs présentent de nombreuses applications industrielles et de recherche. Leurs utilisations va générer des déchets radioactifs dont une partie sera de haute activité et/ou à vie longue. Ce type de déchets peut être divisé en trois catégories [1] :

- ***les déchets B***, appelés aussi déchets MAVL (Moyenne Activité et à Vie Longue).

Ils correspondent à des déchets issus principalement du retraitement des combustibles usés, de l'exploitation, de la maintenance courante et des opérations d'entretien des usines de retraitement, et dans une moindre mesure des centres d'études nucléaires.

- ***les déchets vitrifiés***, appelés aussi déchets C (Haute Activité et à Vie Longue).

Ils correspondent aux matières non valorisables contenues dans les solutions de haute activité issues du retraitement des assemblages de combustibles usés

- ***les combustibles usés*** (CU) après leur passage en réacteurs (Haute Activité et à Vie Longue).

La gestion des déchets radioactifs HA et MAVL est un des défis de l'industrie nucléaire. L'objectif de la gestion à long terme des déchets radioactifs est de protéger l'homme et son environnement de toute émission de rayonnement ou dissémination de matières radioactives.
La loi n°91-1381 du 30 décembre 1991, appelée également loi Bataille, a fixé les axes relatifs aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs HA et MAVL:

Axe 1 : la recherche d'alternative permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents en des corps stables ou à vie courte dans ces déchets pour diminuer à terme leur quantité et leur toxicité.

Axe 2 : l'étude des possibilités de stockage dans les formations géologiques profondes. Cet axe de recherche concerne la démonstration de l'aptitude géologique de ces formations à stocker, dans des conditions de sûreté optimales, si possible de manière réversible.

Axe 3 : l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets. La mise en place de dispositifs permettant de conserver les déchets dans des conditions de sûreté acceptables, sur des durées de plusieurs décennies est notamment mise en valeur.

Après plus de 20 années de recherche orientées par la loi Bataille, beaucoup de propositions ont été faites pour le stockage à long terme, mais la solution la plus étudiée, et ce dans de nombreux pays, est le stockage en couche géologique profonde. La construction du site Cigéo (centre industriel de stockage géologique) menée par l'Agence Nationale des Déchets Radioactifs (ANDRA) est projetée. La loi du 28 juin 2006 prévoit que le projet soit soumis au Parlement en 2015 et, sous réserve de son acceptation, l'ouverture du centre de stockage aurait lieu en 2025.

I.1.2 Le stockage des déchets nucléaires

L'architecture du site de stockage est donnée par l'ANDRA. Pour cela, le concept de référence proposé dans le Dossier 2005 pour le stockage de déchets est constitué d'un système multibarrière comprenant (pour les déchets de catégorie C) :

- le colis de déchets lui-même qui sera introduit dans des cavités souterraines appelées alvéoles de stockage. Les alvéoles sont des tunnels borgnes de 70 cm de diamètre et de 40 m de long dont le scellement est assuré par un bouchon en bentonite s'appuyant sur un massif en béton.

-la formation géologique qui devra servir de barrière naturelle pour inhiber/stopper la migration des radionucléides dans la biosphère.

La Figure 1 représente un vue schématique de l'architecture de ce système.

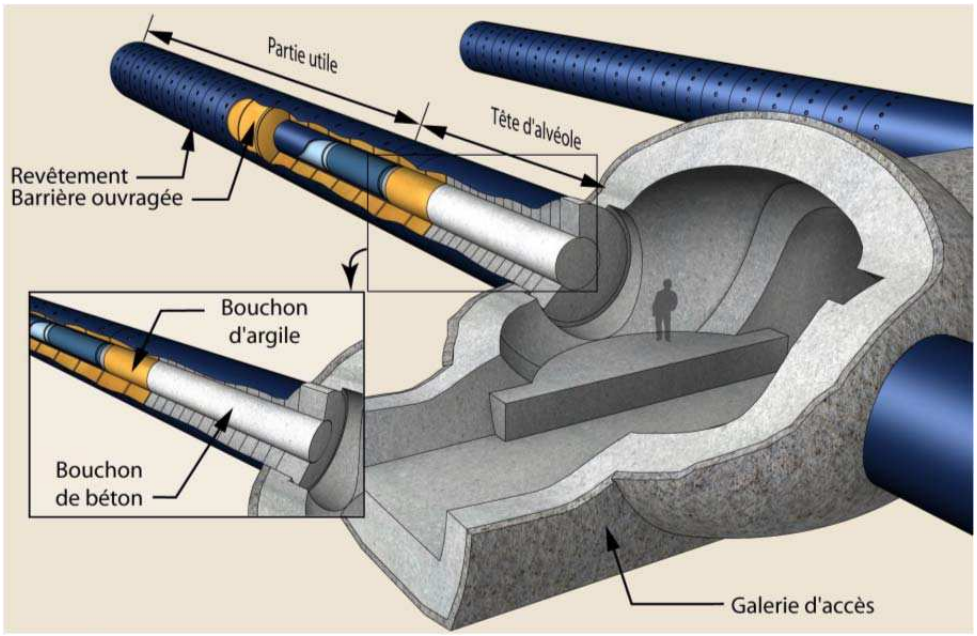


Figure 1: Représentation schématique du système multibarrière pour le site de stockage des déchets nucléaires[1]

L'enjeu est de placer les déchets dans un environnement tel qu'ils soient à l'abri des intrusions humaines et imperméable à l'eau qui va constituer le principal vecteur de dissémination des radionucléides dans l'environnement, et ce pendant le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité contenue. Le projet soumis devra notamment respecter les règles fondamentales de sureté relatives aux installations nucléaires de base autres que réacteurs régit par l'ASN (RFS n°III.2.f)

La Figure 2 présente un schéma d'un colis de déchets vitrifiés. Le colis de stockage de déchets est lui-même conçu avec différents matériaux, il contient :
-Une matrice en verre de confinement des radionucléides
-Un conteneur primaire en acier inoxydable
-Un acier non ou faiblement allié servant de surconteneur

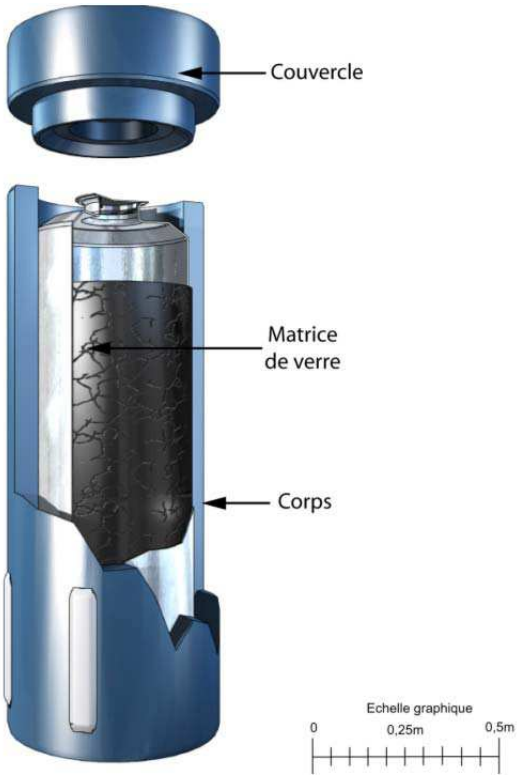


Figure 2: Schéma d'un colis de stockage[2]

Des matériaux métalliques ferreux sont donc envisagés dans la conception du colis de stockage car ils constituent un compromis entre des capacités technologiques démontrées (métallurgie, soudabilité,..), de bonnes propriétés mécaniques et chimiques (prédictibilité de la corrosion) et un coût limité (matériau de base et réalisation de l'objet). La corrosion est le principal processus d'altération de ces matériaux.
En ce qui concerne les aciers inoxydables, le mécanisme dominant de la corrosion des alliages inoxydables est la corrosion localisée par piqûres ou par effet de crevasse [2]. Les vitesses de corrosion de ces matériaux sont très faibles, inférieures à quelques dixièmes de micromètre par an, et ce, notamment en conditions anoxiques.
En ce qui concerne les aciers non ou faiblement alliés, la corrosion généralisée (i.e. sur l'ensemble de la surface du matériau) est le mécanisme principal d'altération et donne lieu à des vitesses moyennes de corrosion en milieu anoxique et sur les durées envisagées de quelques micromètre par an au maximum[2]. La corrosion de ce matériau engendre une couche d'oxyde barrière nanométrique dite couche passive. Cette couche va se renouveler de manière permanente et va permettre la protection du métal sain (de valence nulle)[3]. De plus, en l'absence de dioxygène, ce type de matériau tolère bien les variations de conditions chimiques dictées par le milieu d'enfouissement.

La seconde partie du système de stockage en la formation géologique elle-même. Elle est composée d'une argile de type Callovo-Oxfordien qui a été choisie car elle est peu perméable à l'eau environnante ce qui permettra d'inhiber la migration des radionucléides dans la biosphère.
Après fermeture, la saturation en eau provenant de la roche elle-même (eau interstitielle) va se faire progressive en contact des alvéoles de stockages jusqu'à devenir complète au bout de quelques années ou centaines d'années. Le dioxygène présent lors de la phase d'exploitation va petit à petit être consommé par la corrosion : le redox du milieu va connaître une transition oxique/ anoxique. A titre d'exemple, la Figure 3, utilisée pour le dossier ANDRA 2005[2], représente la variation du potentiel estimé suivant le temps de stockage avec la date minimale et maximale de la transition oxique/anoxique dans l'argile préconisé dans le concept de stockage du SKB (projet de stockage suédois) [4].

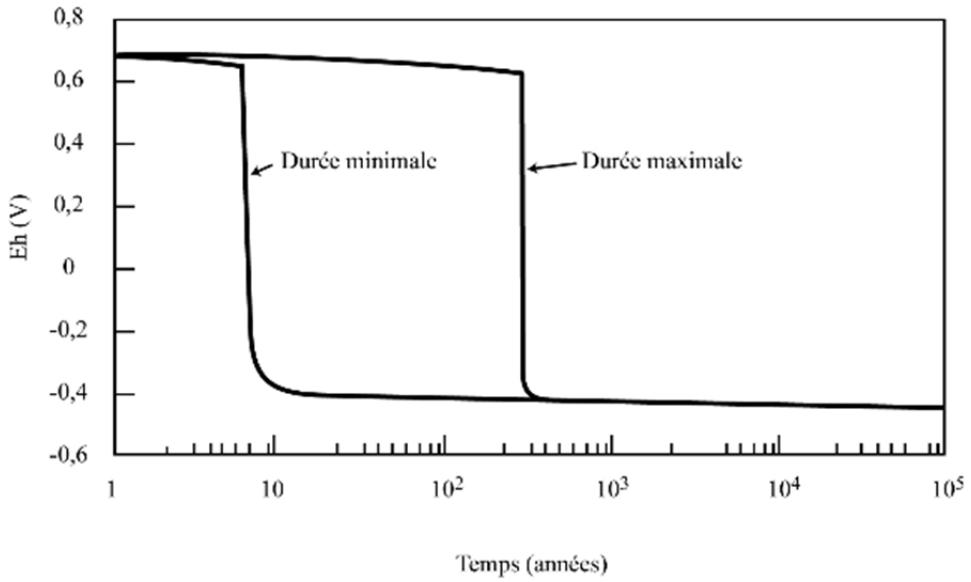


Figure 3: Variation calculée du potentiel redox du milieu dans l'argile de barrière ouvragée pour le concept de stockage de SKB[4]

Le Tableau 1 donne les principales caractéristiques (valeurs extrêmes) de cette eau interstitielle de l'argile de type Callovo- Oxfordien qui permettra la poursuite de la corrosion à long-terme ; on notera en particulier le pH de ce milieu est proche de la neutralité, le redox est réducteur et la concentration en carbonate comprise entre $7{,}5 \times 10^{-4}$ et $3{,}4 \times 10^{-3}$ M.

Tableau 1: Principales caractéristiques des eaux interstitielles de l'argile de type Callovo-Oxfordien[1]

pH	6,9 à 7,6
Eh	-180 à -150 mV
Force ionique	0,09 à 0,12 M
Cl^-	1,2 à 3 10^{-2} mol/l
SO_4^{--}	3,4 10^{-2} à 3,4 10^{-3} mol/l
Ca^{++}	1 à 1,5 10^{-2} mol/l
Na^+	2,5 à 4,4 10^{-2} mol/l
Carbonates (HCO_3^-)	7,5 10^{-4} à 3,4 10^{-3} mol/l
log P_{CO2}	-2,96 à -1,63

Les radionucléides contenus dans les déchets vont émettre des rayonnements ionisants susceptibles de modifier les conditions physico-chimiques du milieu d'enfouissement sur des périodes de long-terme. Le phénomène de radiolyse, décrit dans le paragraphe I.2.3, qui est la conséquence des rayonnements ionisants sur le milieu, pourraient en particulier modifier la corrosion des containers sur des périodes pluriséculaires ou plurimillénaires. D'après le dossier 2005 de l'ANDRA : « des incertitudes subsistent sur l'influence de la radiolyse de l'eau en milieu anoxique : les premiers résultats montrent que la corrosion ne semble pas influencée par la radiolyse de l'eau dans un milieu exempt d'oxygène. Vu l'épaisseur du (sur)conteneur, la problématique principale réside au niveau des faibles doses et de leurs effets sur le long terme dans un milieu confiné et poreux ».

I2. Corrosion du fer en milieu comparable à celui du stockage

I.2.1 Corrosion du fer en milieu anoxique

Généralités

D'après la norme internationale ISO 8044, la corrosion est définit comme « (l') interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie » et « Cette interaction est souvent de nature électrochimique ».
Dans le cas du stockage, c'est l'eau interstitielle qui va servir de milieu pour la corrosion du (sur)conteneur, on parle alors de corrosion aqueuse en milieu anoxique.

Equations électrochimiques

En milieu aqueux anoxique, la corrosion du fer métal est donnée par une réaction anodique et une réaction cathodique. La réaction anodique est l'oxydation du fer métal en ion ferreux et conduit à la production d'électrons à l'interface entre le métal et le milieu dans un premier temps puis à l'interface entre le métal et la couche de produit de corrosion dans un second temps. La demi-équation de cette réaction est (Équation 1) :

$$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

Équation 1: demi-équation cathodique de la corrosion du fer en milieu anoxique

La réaction cathodique se produit de manière simultanée avec la réaction anodique. En absence d'oxygène dans le milieu aqueux, le couple redox dirigeant l'équation est H_2O/H_2. L'eau va être réduite par les électrons crée par la réaction anodique pour conduire à la production de dihydrogène. La demi-équation de cette réaction est donnée par la demi-équation (Équation 2).

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$$

Équation 2: demi-équation anodique de la corrosion du fer en milieu anoxique

En milieu acide, c'est l'ion oxonium qui va jouer le rôle d'oxydant suivant la demi-équation (Équation 3) :

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + H_2$$

Équation 3 demi-équation anodique de la corrosion du fer en milieu anoxique acide

La réaction bilan est donc (Équation 4):

$$Fe^0 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- + H_2$$

Équation 4: Réaction bilan de la corrosion du fer en milieu anoxique

Cette réaction va impliquer des transferts de charge entre le conducteur électronique (métal) et le conducteur ionique (solution aqueuse). Le dihydrogène créé va pouvoir se libérer sous forme gazeuse. Les ions ferreux créés peuvent se complexer avec les ions hydroxydes en solution et/ou précipiter sous la forme d'oxydes, d'hydroxydes et oxy-hydroxydes. Ils peuvent par exemple précipiter sous la forme d'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ selon la réaction (Équation 5) :

$$Fe^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_{2\downarrow}$$

Équation 5: Réaction de précipitation de l'hydroxyde ferreux

Cette réaction est influencée par les facteurs environnementaux ; en effet l'hydroxyde ferreux n'est que rarement observé et il se transforme rapidement en un autre oxyde. Par exemple, une augmentation de la température provoque la réaction de Schikorr, donnant lieu à de la formation de magnétite(Fe_3O_4) (Équation 6)[5] :

$$3Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2$$

Équation 6: Réaction de Schikorr

Nature des phases rencontrées

Les principales valences du fer sont (0), (II) et (III). D'autres valences existent [6-8] à l'état stable ou métastable (I, IV, V et VI) mais sont cependant très rares comme produit de corrosion. Il existe trois grandes familles de produits de corrosion du fer :
- les oxydes de fer, qui contiennent uniquement des atomes de fer et d'oxygène dans leur structure
- les hydroxydes de fer, de formule générale $Fe_x(OH)_y$
- les oxy-hydroxydes de fer, de formule générale FeOOH

Ces phases sont plus ou moins bien cristallisées, le Tableau 2 résume les différents phases rencontrées pour la corrosion du fer [9] :

Tableau 2: Phases principales rencontrées dans la corrosion du fer

Degré d'oxydation	Phase	Formule
Fe0	Fer	Fe
Fe^{2+}	Wüstite	FeO
Fe^{2+}	Hydroxyde ferreux	$Fe(OH)_2$
Fe^{3+}	Hydroxyde ferrique	$Fe(OH)_3$
Fe^{3+}	Hématite	α-Fe_2O_3
Fe^{3+}	Maghémite	β-Fe_2O_3
Fe^{3+}	Ferrihydrite	Fe_2O_3, nH_2O
Fe^{3+}	Goethite	α-FeOOH
Fe^{3+}	Akaganéite	β-FeOOH
Fe^{3+}	Lépidocrocite	γ–FeOOH
Fe^{3+}	Feroxyhyte	δ-FeOOH
$2Fe^{3+}$, Fe^{2+}	Rouille verte type (I)	$Fe_3O_x(OH)_y$
$2Fe^{2+}$, Fe^{3+}	Rouille verte type (II)	$Fe_3O_x(OH)_y$
$2Fe^{3+}$, Fe^{2+}	Magnétite	Fe_3O_4

La présence de ces phases dans un profil de corrosion dépend notamment de l'historique de l'objet en fer corrodé et de l'état redox du milieu. Celui-ci est entre autres contrôlé par la teneur en oxygène du milieu qui va présenter un régime allant de oxique (atmosphère) à anoxique (teneur en oxygène nulle) et dont la terminologie est représenté par le Tableau 3 [10].

Tableau 3: terminologie des conditions d'oxydo-réduction en fonction de la teneur en oxygène dans le milieu [10]

Oxygène (ml/l)	Régime	Biofaciès	Conditions Redox
8,0 – 2,0	Oxique	Aérobie	Oxiques
2,0 – 0,2	Dysoxique	Dysaérobie	Oxiques
2,0 – 1,0	Modérément dysoxique	Dysaérobie	Oxiques
1,0 – 0,5	Sévèrement dysoxique	Dysaérobie	Oxiques
0,5 – 0,2	Extrèmement dysoxique	Dysaérobie	Oxiques
0,2 – 0,0	Suboxique	Quasi anaérobie	Suboxiques
0,00	Anoxique	Anaérobie	Anoxiques

I.2.2 Corrosion du fer en milieu anoxique carbonaté

Equations électrochimiques

En présence de carbonates et à pH neutre (c'est le cas du milieu du stockage) ou légèrement alcalin (prédominance de l'ion hydrogénocarbonate), la réaction cathodique est donnée par l'Équation 7 [11]:

$$2HCO_3^- + 2e^- \rightarrow 2CO_3^{2-} + H_2$$

Équation 7: Réaction cathodique en milieu carbonaté

La réaction bilan en milieu carbonatée devient alors (Équation 8):

$$Fe^0 + 2HCO_3^- \rightarrow Fe^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2$$

Équation 8: Réaction bilan de la corrosion du fer en milieu carbonaté

Les ions ferreux peuvent se complexer avec les ions carbonates en solution et/ou se précipiter sous la forme de carbonates.

Nature des phases rencontrées

Trois phases cristallines carbonatées sont relevées dans les études de produit de corrosion en milieu carbonate [12-15] (Tableau 4). La sidérite $FeCO_3$ et la chukanovite $Fe_2(OH)_2CO_3$ sont les produits de valence (II) et sont caractéristiques d'un milieu anoxique, tandis que la rouille verte carbonatée est une espèce de valence mixte de formule $Fe_4^{II}Fe_2^{III}(OH)_{12}CO_3,2H_2O$.

Tableau 4: Nature des phases rencontrées pour la corrosion du fer en milieu carbonaté

Degré d'oxydation	Phase	Formule
Fe^{2+}	Sidérite	$FeCO_3$
Fe^{2+}	Chukanovite	$Fe_2(OH)_2CO_3$
$4Fe^{2+}, 2Fe^{3+}$	Rouille verte carbonatée	$[Fe^{II}_4 Fe^{III}_2 (OH)_{12}]^{2+} [CO_3 2H_2O]^{2-}$

Bien que la sidérite et la rouille verte soient reconnues depuis longtemps, la chukanovite n'a été répertoriée que très récemment [16]. Sa caractérisation a d'abord été faite sur une étude cristallographique d'une météorite [16] et fait l'étude aujourd'hui de nombreux travaux de corrosion [15, 17-22].

Etudes de prédiction d'altération

Il existe plusieurs types d'études pour le comportement d'un système de corrosion à long-terme, dont :
-Les études de mesures en laboratoire, qui sont contraint à une durée d'étude relativement courte, de quelques jours à quelques années, par rapport aux périodes envisagées ici
-Les études de simulations via logiciels informatiques, basées sur des approches mécanistique ou semi-empirique, vont permettre d'une part de modéliser le comportement et d'autre part de proposer des prédictions après retour d'expérience.
-Les études d'analogues anciens, basées sur l'observation d'objet ayant évolué dans un milieu naturelle sur des périodes de temps longues, serviront de témoins d'altération à long-terme.

Etudes in-situ en laboratoire

De nombreuses études concernant la corrosion anoxique en milieu carbonate ont été réalisées en menant des essais sur des périodes allant de quelques mois à quelques années pour évaluer les vitesses de corrosion d'acier et de fer. Les méthodes d'évaluation des vitesses de corrosion sont par exemple le suivi gravimétrique suivant des cycles de desquamation[23], le suivi de la production de gaz[24] et des méthodes électrochimiques multiples. Saheb [3] a réalisé une revue bibliographique non exhaustive des travaux de mesures de vitesse de corrosion anoxique en milieu d'eau pure, d'eau carbonatée et d'eau argileuse sur des périodes d'essais de 4 mois à 4 ans entre 25 et 90°C. Les vitesses moyennes de corrosion relevées vont de quelques dixièmes de µm/an à 5 µm/an. Dans le cadre des projets de stockage des déchets nucléaires, Féron [25] rapporte les différentes vitesses moyennes de corrosions estimées pour les conteneurs en acier peu alliés dans les premières années de stockage, données par la Figure 4.

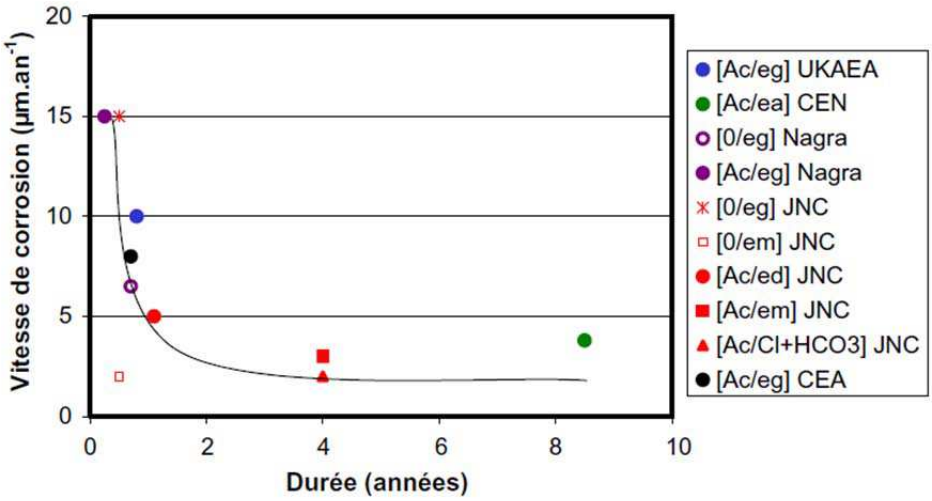


Figure 4: Vitesses moyennes de corrosion estimées des conteneurs pendant les premières années de stockage [25]

Les vitesses de corrosion diminuent avec le temps ; en effet, au fur et à mesure de la durée d'expérimentation, une couche de produits de corrosion se densifie à la surface métallique et augmente en épaisseur. Cette couche de produit de corrosion va avoir un effet protecteur pour le métal car elle va limiter l'accès de celui-ci aux espèces oxydantes présentes dans le milieu. La porosité de la couche de corrosion va diminuer au cours du temps, et les phénomènes de transport vont donc être inhiber.

En milieu aqueux anoxique, les produits de corrosion relevés dans ces expériences sont répertoriés dans deux travaux bibliographiques [2-3] non exhaustifs et sont principalement la magnétite pour le milieu d'eau pure, la sidérite et la chukanovite dans le milieu carbonaté.
L'existence à l'interface entre le métal et la couche de produits de corrosion est aussi souvent étudié dans la littérature[26-27]. Il s'agit film passif protecteur pour le métal composé d'une couche barrière nanométrique dont la composition est un mélange de magnétite et maghémite[28].

Etudes d'analogues archéologiques ferreux

Même si les essais menés en laboratoires amènent à une bonne compréhension des mécanismes de corrosion, en particulier sur les vitesses de corrosion en fonction de paramètres bien définis, les prédictions pour l'altération des matériaux sur des durées attendues dans un stockage reste théorique. C'est pourquoi il a été envisagé d'étudier des analogues archéologiques ferreux qui permettent d'étudier des objets anciens car ils sont le témoignage de durées d'altération qui sont non reproductible en laboratoire.
Dans les travaux de Neff [29], une terminologie adaptée aux systèmes de corrosion d'analogues archéologiques ferreux a été mise en place selon une coupe transversale (Figure 5). Selon ces travaux, quatre parties du système de corrosion peuvent être distinguées : le métal lui-même où peuvent être présentes des inclusions en fonction de la nature du travail originel du métal ; la couche de produits de corrosion appelée couche de produits denses, le milieu transformé contenant des marqueurs du milieu d'enfouissement et une forte teneur en fer et enfin le sol d'enfouissement.

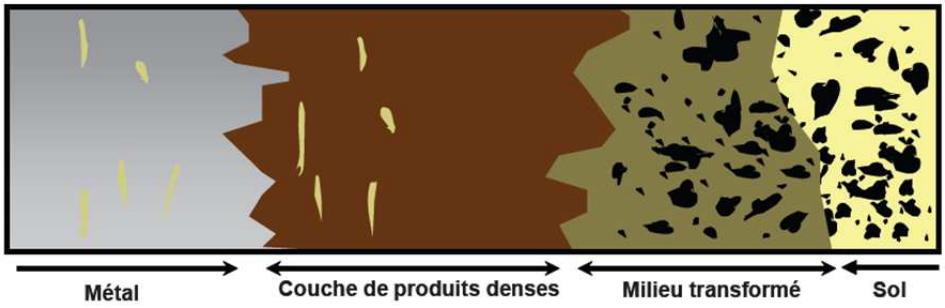


Figure 5: Terminologie d'un système de corrosion ancien enfoui selon une coupe transversale d'après Neff [29]

La couche de produits de corrosion contient les phases formées par la corrosion du métal proprement dite. Pour les échantillons qui ont évolué dans un milieu atmosphérique les phases détectées sont principalement des phases de fer (III) [30]. En milieu anoxique, la couche de produits denses est principalement composée par des phases de carbonates de fer de sidérite et de chukanovite et elle est stratifiée avec des liserés de magnétite [31]. Une couche barrière nanométrique composé d'oxydes à l'interface métallique est également mise à l'étude pour ce type d'échantillons [28].
Les vitesses de corrosion des objets qui ont évolués en milieu anoxique sont relativement faibles (en dessous de 1µm.an^{-1}) et ont été estimés selon plusieurs méthodes comme la mesure de l'épaisseur de la couche et des mesures électrochimiques[3, 32]. D'après Saheb[3], pour une durée d'enfouissement dans un milieu anoxique carbonatée de 400 ans, la vitesse moyenne de corrosion serait comprise en 0,15 et 0,30 µm.an^{-1}.

L'emploi d'analogues archéologiques pour effectuer des expériences de remise en corrosion a déjà été mis en place pour observer les transitions redox qui sont liées au changement de régime oxique/anoxique prévu dans le stockage[33]. Il en résulte des modifications de couche de produits de corrosion relativement lentes, de l'ordre de 3 années.

Une des difficultés des analogues archéologiques qui présente un profil de corrosion anoxique est de savoir les conserver à l'abri de l'oxygène après l'excavation. En effet, l'excavation de ces objets provoque un changement d'équilibre redox et peut provoquer des modifications non désirables [34].

I.2.3 Corrosion en milieu soumis à des rayonnements ionisants

Phénomène de Radiolyse [35]

Un noyau radioactif va se stabiliser en un noyau stable en émettant une particule chargé α ou β. L'émission de cette particule va être accompagnée de rayonnement électromagnétique comme les rayonnements gamma ou les rayonnements X. A titre d'exemple, le ^{60}Co va émettre des rayonnements gamma ionisant d'énergie 1,332 ou 1,173 MeV[35]. Cette énergie émise va se transférer dans le milieu environnant la source radioactive, ce qui peut impliquer des excitations et des ionisations des molécules et atomes de ce milieu d'interactions. L'ionisation du milieu va engendrer des réactions de fragmentations des molécules, qui donne son nom au phénomène de radiolyse.

Le premier phénomène de radiolyse de l'eau a été découvert en 1902 par Giesel [36], où il a été découvert qu'une solution radioactive de bromure de radium provoquait le dégagement de dihydrogène et de dioxygène. Depuis la fin des années 1940, ce phénomène est largement étudié dans les solutions aqueuses [35, 37].

Equation Générale de la radiolyse de l'eau

La radiolyse de l'eau va provoquer la décomposition de la molécule d'eau en espèces ioniques, radicalaires et moléculaires qui peuvent être soit réductrices soit oxydantes, ce qui peut avoir un impact sur le système de corrosion. Dans le cas de l'eau pure, une cinquantaine de réactions individuelles peuvent être impliquées. L'équation bilan de la radiolyse de l'eau est représentée par la Figure 6 :

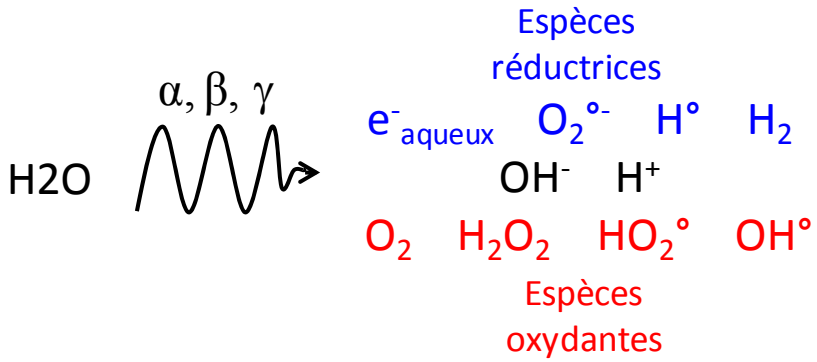


Figure 6: Equation bilan de la radiolyse de l'eau

On admet généralement que le radical $H^{\bullet}$ est réducteur. Cependant, dans quelques réactions, il peut se comporter comme un oxydant, en particulier vis-à-vis du fer II. De la même manière, le peroxyde d'hydrogène peut aussi être réducteur dans certaines réactions bien qu'on le considère généralement comme un oxydant.
L'espèce moléculaire de dioxygène et l'espèce radicalaire ionique de superoxyde ($O_2^{\bullet -}$) ne sont par des produits primaires de la radiolyse de l'eau (i.e. directement formés de la décomposition par les rayonnements de la molécule d'eau) ; elles sont issues de réactions secondaires. La nature oxydante ou réductrice du superoxyde dépend également des couples redox en présence ($E°O2/O2^{\bullet -}$ entre -0,27 et -0,33 V_{NHE} [38]).

Paramètres influençant la radiolyse de l'eau [35]

On évalue la quantité de produit formé par radiolyse avec la notion de rendement radiolytique primaire, noté G(X) pour l'espèce radiolytique X. Ce rendement est la quantité de matière de produit primaire et réparti de façon homogène dans le milieu aqueux par unité d'énergie déposé dans ce milieu. Son unité S.I. est le $mol.J^{-1}$ et il est couramment utilisé en nombre de molécules par tranche de 100eV ($1molécules.100eV^{-1}$ équivaut à $1{,}036.10^{-7}$ $mol.J^{-1}$).
Les rendements radiolytiques primaire dépendent de paramètres physiques comme la nature du rayonnement, le transfert d'énergie linéique (TEL, qui est la perte d'énergie de la particule incidente par unité de distance dans le milieu traversé par le rayonnement, en $eV.nm^{-1}$), la température, la pression, la phase irradié, la densité du milieu, les éventuels processus interfaciaux entre les phases, les porosités et le confinement du milieu.
Les paramètres chimiques qui influencent également G(X) sont le pH et la concentration des différents solutés présents en solution. A pH neutre, les rendements radiolytiques primaires de l'eau irradié par rayonnement gamma sont donnés par le Tableau 5 [39] :

Tableau 5: rendement radiolytiques primaires sous rayonnement gamma à pH neutre[39]

$G(H_2)=0.45$
$G(e^-_{aqueux})=2.66$
$G(H°)=0.55$
$G(OH^-)=0.1$
$G(H_2O)=-6.87$
$G(H^+)=2.76$
$G(OH°)=2.67$
$G(H_2O_2)=0.72$

Définition de Dose

L'énergie absorbée par un milieu soumis aux radiations peut être quantifiée par la notion de dose cumulée. L'unité SI pour la dose cumulée est le Gray, noté Gy, et 1 Gy équivaut à 1 $J.kg^{-1}$ [35].
Le débit de dose est la dose par unité de temps, couramment mesuré en $Gy.h^{-1}$, il est variable suivant le type de rayonnement, la composition et l'âge de la source radioactive, et diminue avec la distance entre la source et le milieu soumis aux radiations

Doses préconisées pour le stockage

En situation de stockage, compte tenu de la paroi du conteneur, seule l'irradiation γ est à considérer pour la radiolyse en paroi externe [2]. En France, des calculs de débits de dose ont été réalisés par Gras [2] en fonction de l'épaisseur du conteneur et de la durée d'enfouissement, représentés par la Figure 7. Ces débits de dose sont donc compris entre quelque centaines de $mGy.h^{-1}$ et quelques dizaines de $Gy.h^{-1}$ pour des dates d'enfouissement de 30 à 200 ans.

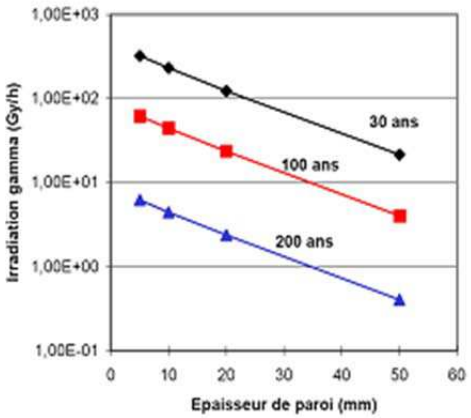


Figure 7: Débit de dose préconisé par l'ANDRA en fonction de l'épaisseur du conteneur et de la durée d'enfouissement[2]

Bennett [40]a répertorié les débits de dose maximaux estimés à la surface des surconteneurs prévus dans les projets de stockage européen (Tableau 6). Ils varient entre 0,035 Gy.h^{-1} et 25 Gy.h^{-1}.

Tableau 6: Débit de dose maximal à la surface des surconteneurs des différents concepts de stockage européen[40]

Pays	Débit de dose maximal à la surface des surconteneurs (Gy/h)
Belgique	environ 25
Finlande	environ 0,33
France	inférieur à 10
Suède	inférieur à 0,1
Suisse	environ 0,035

Données sur la radiolyse en milieu eau chimiquement pure sous irradiation gamma

La radiolyse de l'eau pure, c'est-à-dire exempt d'oxygène dissout (anoxique), par des rayonnements à faible TEL comme les rayons gamma en conditions normales de pression et de température, donne lieu à la chaîne de Allen [37], qui permet la recombinaison quasi-totale des produits de radiolyse en molécules d'eau. La Figure 8 montre le mécanisme de la chaine de Allen pour la recombinaison du dihydrogène et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) :

$$H_2 + OH^\circ \rightarrow H^\circ + H_2O$$
$$H_2O_2 + H^\circ \rightarrow OH^\circ + H_2O \quad \} \text{ n fois}$$

$$\text{Bilan: } H_2O_2 + H_2 \rightarrow 2H_2O$$

Figure 8: Chaîne de Allen permettant la recombinaison du dihydrogène et du peroxyde d'hydrogène

En présence initiale de gaz dissout (O_2, H_2), ou bien avec des rayonnements à plus grand TEL, la production sous irradiation de l'eau des radicaux n'est pas assez élevée pour permettre la recombinaison totale des produits moléculaires H_2 et H_2O_2 et O_2 : l'eau est alors décomposée et ses caractéristiques physico-chimiques (potentiel redox, pH, …) vont être modifiées.

Données sur la radiolyse en milieu carbonate

La radiolyse en milieu carbonaté a été maintes fois étudiée et le jeu de réactions impliquant les espèces carbonatées sous radiolyse a été établi (environ 30 réactions), pour des conditions acide et neutre [41] comme très alcaline [42]. Ces travaux [41-48] s'accordent à dire que la radiolyse conduit à la production de petites espèces organiques (décrit paragraphe I.4.) et que la production de peroxyde d'hydrogène est favorisé en présence de carbonates.

Bjergbakke [43-44]réalise la simulation des cinétiques des espèces chimiques d'un système d'eau carbonatée désaérée à 10^{-3} M et pH 7 sous irradiation à 1 Gy.h^{-1} jusqu'à 100 Gy via le logiciel CHEMSIMUL. Il conclut à l'accumulation des espèces O_2, H_2O_2 et H_2 qui atteignent à 100 Gy des concentrations respectives de 2,5 x10^{-8} M, 1,6x10^{-6} M et 1,2x10^{-6} M. Les concentrations des ions formiates et oxalates sont également évaluées, et sont respectivement de 1,7x10^{-7} M et de 1,8x10^{-6} M pour une dose cumulée de 100 Gy ; les concentrations en ions oxalates augmentent avec la dose tandis que celles des ions formiates connaissent une concentration maximale au bout d'environ 40 Gy avant de diminuer.
Cai [46] effectue l'irradiation gamma à 540 Gy.h^{-1} jusqu'à 1500 Gy de solution carbonatée (50 mM) désaérée à pH 9,3 et 11,6 et compare avec des simulations avec le logiciel FACSIMILE. Il en résulte des concentrations de peroxyde d'hydrogène au bout de 1500 Gy d'environ 1,1x10^{-5} M pour la solution à pH 11,6 et d'environ 1,6x10^{-5} M pour la solution à pH 9,3, avec une bonne concordance avec les simulations. A ce débit de dose, les ions organiques ne sont pas détectables, et il faut un débit de dose de 5,9 kGy.h^{-1} pour pouvoir observer les ions oxalates en solution (de l'ordre de 2 µM à 10 kGy).
Eriksen [45] compare l'irradiation de solutions désaéré contenant une concentration de 2 mM de carbonate de pH 8 seulement d'une part et des solutions de composition représentative d'eau du site de stockage contenant du fer (eau d'Allard) par rayonnements alpha à 2,6 kGy.h^{-1} et en évalue la teneur en peroxyde d'hydrogène. Il en résulte une concentration finale (au bout d'environ 80 heures) de 1,12 X10^{-5}M pour les deux types de solutions, ce qui prouvent bien que la concentration en peroxyde d'hydrogène dépend uniquement des carbonates présents en solutions. De plus, la concentration en peroxyde d'hydrogène évolue lentement entre 0 et environ 60 heures d'irradiation et augmente rapidement au-delà, mettant en valeur un effet de la dose cumulée, liée à une forte diminution à cette dose cumulée des ions ferreux au profit des ions ferriques.

Le Tableau 7 résume les paramètres de dose, la concentration en peroxyde d'hydrogène et en espèces organiques finales de ces différents travaux.

Tableau 7: résumé des concentrations finales en peroxyde d'hydrogène et en espèces organiques des travaux de radiolyse d'eaux carbonatées [43-46]

Ref	Dose cumulée (kGy)	Débit de dose (Gy/h)	Concentration initale en carbonate (mM)	[H_2O_2] finale (µM)	[HCO_2^-] finale (µM)	[$C_2O_4^{2-}$] finale (µM)
[43,44]	0.1	1	1	1.6	0.17	1.8
[46]	1.5	540	50	11 à 16	non détectable	non détectable
	10	5900	50	-	non détectable	2
[45]	208	2600	2	11.2	-	-

Il existe peu de données pour ce qui concerne les réactions entre les espèces du fer et les espèces carbonatées, seules les réactions entre le radical $CO_3^{\bullet-}$ et l'ion ferreux et entre le radical $CO_2^{\bullet-}$ et l'ion ferrique sont évoquées dans la littérature [47-49]. Cependant, il n'est pas à exclure que d'autres réactions soient possibles, comme les réactions de ces radicaux avec les espèces d'hydroxydes de fer.

I.3 Données sur la corrosion de système contenant du fer en présence de rayonnement ionisants

La radiolyse d'un milieu aqueux contenant des espèces du fer va pouvoir permettre des réactions d'oxydations et de réductions de celles-ci grâce aux produits de radiolyse l'équation générale de la radiolyse des ions fer(II) et fer (III) peut être représentées suivant la Figure 9 [50]. Des réactions catalytiques sont également possible avec les surfaces métalliques, tout comme des réactions d'oxydations et de dissolution [50-51].

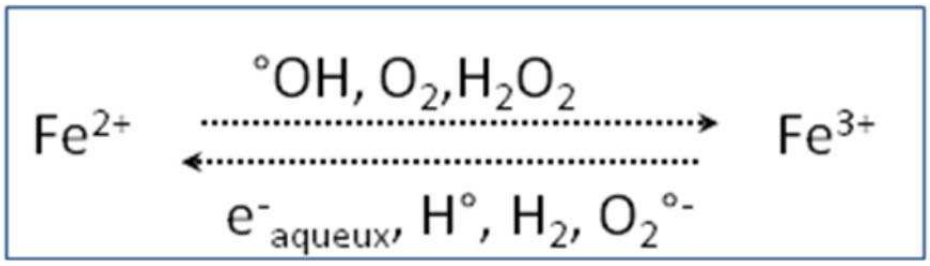


Figure 9: Equation générale de la radiolyse des ions fer(II) et fer(III) tirée de Wren*[50]*

I.3.1 Synthèse bibliographique sur l'effet de la radiolyse sur les phases d'oxydes et de carbonates de fer

Les effets de l'irradiation sur les oxydes et carbonates de fer ont été étudiés selon des objectifs très variés ; outre les études de corrosion sous irradiation d'aciers et de matériaux protecteurs utilisés par l'industrie nucléaire, une large partie de la littérature est consacrée à la synthèse et la dissolution d'oxydes de petite taille.

Les changements de phases liés à l'irradiation sont variables selon les auteurs et semblent être intrinsèquement liés aux conditions expérimentales. Les réactions sous irradiation mises en valeurs sont soit des réactions d'oxydation soit des réactions de réduction de l'espèce contenant du fer, mais d'autres travaux démontrent plutôt l'absence de réaction. La dissolution du fer et de ses oxydes en solution est aussi sujet à débat et elle est cité comme favorisée ou défavorisée en présence de rayonnements.

Une seule étude a été relevée comme consacrée directement à l'évolution des phases d'oxydes et de carbonates de fer sous l'effet de la radiolyse de l'eau. En effet la plupart des travaux relevées dans ce paragraphe sont des études de synthèse ou de dissolution de phases sous irradiation
Roussy [52] a permis vérifier la stabilité de poudre d'oxydes et de carbonates de fer vis-à-vis la radiolyse. Cette étude se concentre le changement de phases de nombreuses espèces ainsi que d'objets archéologiques de profil aéré et anoxique sous l'irradiation gamma à 7 kGy (0,2 kGy.h^{-1}) et l'irradiation béta à 3 MGy (3 MGy.h^{-1}) dont les résultats sont répertoriés dans le Tableau 8.

Tableau 8: Données rapportées par Roussy [52]

Auteur	Composé initial étudié		Solution initiale	Type de rayonneme	Débit de dose	Dose cumulée	Composé final	Remarques
Roussy	Poudre de synthèse	Goethite α-FeO(OH)	eau pure aérée	Gamma	0,2kGy/h	7kGy	Goethite	
		Lépidocrocite γ-FeO(OH)	eau pure aérée	Gamma	0,2kGy/h	7kGy	Lépidocrocite	
		Ferrihydrite Fe_2O_3,nH_2O	eau pure aérée	Gamma	0,2kGy/h	7kGy	Ferrihydrite	
		Maghémite γ-Fe_2O_3	eau pure aérée	Gamma	0,2kGy/h	7kGy	Maghémite	
		Goethite α-FeO(OH)	eau pure aérée	Beta	3MGy/h	3MGy	Goethite	Elevation de température liée aux rayonnement, Tmax=60°C
		Lépidocrocite γ-FeO(OH)	eau pure aérée	Beta	3MGy/h	3MGy	Lépidocrocite	
		Ferrihydrite Fe_2O_3,nH_2O	eau pure aérée	Beta	3MGy/h	3MGy	Mélange de Ferrihydrite et d'Hématite α-Fe_2O_3	
		Maghémite γ-Fe_2O_3	eau pure aérée	Beta	3MGy/h	3MGy	Maghémite mélangée avec un composé non identifié	
	Analogue archéologique de profil aéré: Tenon de la cathédrale de Chartres:	Ferrihydrite Fe_2O_3,nH_2O	eau pure aérée	Beta	3MGy/h	3MGy	Ferrihydrite	
		Goethite α-FeO(OH)					Goethite	
		Hématite α-Fe_2O_3					Hématite	
		Fer					Surface Métallique mise à nu: Ferrihydrite	
	Poudre de synthèse	Chukanovite $Fe_2(OH)_2(CO_3)$	eau carbonatée désaérée	Gamma	0,2kGy/h	7kGy	chukanovite	
		Magnétite Fe_3O_4	eau carbonatée désaérée	Gamma	0,2kGy/h	7kGy	Magnétite	
		Sidérite $FeCO_3$	eau carbonatée désaérée	Gamma	0,2kGy/h	7kGy	sidérite-chukanovite	
	Analogue archéologique de profil désaéré: Clou du site de Glinet:	Sidérite $FeCO_3$	eau carbonatée désaérée	Gamma	0,2kGy/h	7kGy	Sidérite	Apparition de fissures dans la CPD
		Ferrihydrite Fe_2O_3,nH_2O					non décrit	
		Goethite α-FeO(OH)					non décrit	
		Fer					Surface Métallique mise à nu: Magnétite	

L'eau désaérée carbonatée utilisée est une solution synthétique dont la composition ionique est la suivante : $[Fe^{2+}]$ à 1.10^{-5}M, $[HCO3^-]$ à $7,8.10^{-3}$M, $[Ca^{2+}]$ à $3,5.10^{-3}$ M et $[Cl^-]$ à $3,6.10^{-4}$M. Par ailleurs, il est à noter que le pH de cette solution est passé de 9 à 5,5 avec une irradiation de 7 kGy.
Aucun changement de phases pour les oxydes de fer n'a été observé. Seule la sidérite se transforme partiellement en chukanovite à 7kGy et un pic non identifié a été observé pour le spectre raman de la maghémite irradié à 3 MGy.

Concernant les objets d'analogues archéologiques, aucun changement de phases n'est détecté concernant les couches de produits de corrosion ; quant aux espèces développées sur les surfaces métalliques mises à nu par une découpe des échantillons avant expérimentation, des couches néoformées de ferrihydrite et sidérite ont été caractérisée pour les objets de profil respectivement aéré et anoxique.

En ce qui concerne les études de synthèses d'oxydes sous irradiation, la littérature est plus vaste et montre des possibilités de changements de phases variées sous l'effet de la radiolyse.

Gotic [53-54] propose l'irradiation de ferrihydrite dans des émulsions désaérées pour effectuer la synthèse de nanoparticules de magnétite en contrôlant leur taille, leur composition et leur stœchiométrie. Il met notamment en avant l'influence du débit de dose (22 $kGy.h^{-1}$) et de la dose cumulée (jusqu'à 369 kGy) dans de telle synthèse. La magnétite synthétisée donne elle-même de la ferrihydrite ou de la goethite si l'on change les paramètres de dose. De la même manière, Jurkin [55]

effectue la synthèse de magnétite à partir de goethite dans des émulsions contenant une phase organique à 22 kGy.h^{-1} jusqu'à 466kGy.

Gracien [56] étudie la synthèse de magnétite et d'hématite sous rayonnement gamma dans des solutions aérées (contenant des espèces organiques) de pH acide à basique et des doses compris entre 11 et 43 kGy (débit de dose de 0,25 kGy.h^{-1}). L'irradiation à pH acide conduit à de l'hématite, et à un mélange hématite/magnétite à pH neutre. Une réaction mise notamment en valeur à pH alcalin est la réduction d'oxy-hydroxydes de fer en magnétite (Équation 9):

$$3FeO(OH) + e^-_{aq} + OH^{\cdot} \rightarrow Fe_3O_4 + H_2O + 2OH^-$$

Équation 9: Réaction de transformation sous irradiation d'oxy-hydroxyde de fer en magnétite d'après Gracien [56]

Une autre étude en milieu aéré acide contenant des surfactants soumis à la radiolyse effectuée par Wang [57] met en évidence le changement de phase de l'akaganeite vers la magnétite à différentes dose(4,2 à 64,3 kGy). Ce changement de phase est total à 64,3 kGy, et il conduit à un mélange magnétite-goethite à des doses plus faibles. Le mécanisme de réaction sous rayonnement gamma est détaillé par les équations (non-équilibrées) suivantes (Équation 10):

$$\beta\text{-}FeOOH \rightarrow \alpha\text{-}FeOOH$$

$$\alpha\text{-}FeOOH + e^- \rightarrow Fe_3O_4 + H_2O$$

Équation 10 : Mécanisme de réaction sous irradiation de la transformation de l'akaganéité en magnétite d'après Wang[57]

Dans des travaux précédents, Wang [58] réalise l'irradiation de solutions de sels ferriques contenant des surfactants afin de synthétiser de la magnétite. Selon la dose (de 28 à 306 kGy), il obtient différents mélanges d'oxydes (magnétite, goethite et akaganéite) et il propose de contrôler la taille des particules d'oxydes obtenus ainsi que la teneur en magnétite.

Yakabuskie [59] propose la synthèse de lépidocrocite colloïdale via irradiation gamma d'une eau désaéré de pH 5,5 contenant FeSO4, pour un débit de dose de 6,7 kGy.h^{-1} pendant 6h(soit 40,2 kGy). Un mécanisme de formation est proposé en fonction de la durée d'irradiation (Figure 10).

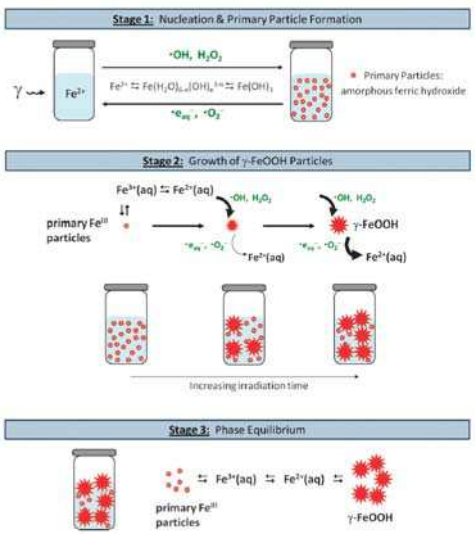


Figure 10: Mécanisme de formation de lépidocrocite colloïdale sous irradiation selon Yakabuskie[59]

Les travaux de synthèse d'oxydes sous irradiation amènent donc à des réactions bilans traduisant des phénomènes de réduction [53-58] comme d'oxydation [53-54, 58-59]. On notera que le fait que le milieu soit aéré n'aboutit pas forcément à une réaction d'oxydation [56-58] et que le pH, l'espèce contenant le fer initial, la dose cumulée et le débit de dose représentent un ensemble combiné de variables influant sur la nature du produit final. La taille des cristaux de ce dernier est également directement contrôlée par la combinaison de variables du débit de dose et de dose cumulée.

Azoulay[19] étudie l'action du peroxyde d'hydrogène, qui est l'un des principaux produits de radiolyse de l'eau, sur la chukanovite dans des solutions désaérées. Il conclut de la formation de goethite et de lépidocrocite. La réaction de Fenton sur le carbonate de fer[48], donnée par l'Équation 11, pourrait être une étape réactionnelle de cette oxydation.

$$FeCO_3 + H_2O_2 \rightarrow Fe^{III}CO_3^+ + OH^\bullet + OH^-$$

Équation 11: Réaction de Fenton appliquée au carbonate de fer d'après Hug[48]

Aucun changement de phases de la sidérite n'est mis en évidence dans les travaux de Basyigit [60] et d'Akkurt [61] qui étudient des matériaux contenant de la sidérite servant de barrières aux radiations.

Des études de dissolution d'oxyde représentent également une part de la littérature concernant les effets de la radiolyse sur les produits de corrosion sur fer. Elles concernent des contextes très différents et revèlent des résultats divergents.

Dans les travaux de Zhang [62], l'addition de peroxyde d'hydrogène provoque un amincissement de la couche de produits de corrosion composé d'oxyde de fer (phase non précisée) et suppose un comportement très similaire sous irradiation.

Buxton [63] démontre la possibilité d'utiliser l'irradiation gamma en présences d'espèces réductrices organiques(jusqu'à 4kGy), dans des solutions désaérées entre un pH de 2 à 9 pour dissoudre la magnétite. Une des conclusions est que la magnétite se dissout à la fois en ions Fe^{2+} et en ions Fe^{3+} de manière stœchiométrique sous irradiation.

Capobianco [64] étudie la dissolution de l'hématite et de la magnétite qui sont les produits de corrosion d'un acier en milieu désaérée à pH 8,70 vis-à-vis de l'irradiation de 43 à 276 kGy. Le milieu est désaéré uniquement pour comprendre la radiolyse du milieu exempt d'oxygène. Il conclut que l'irradiation augmente la transformation de ces deux phases en espèces Fe^{2+} soluble. Deux réactions sont détaillées pour l'hématite (Équation 12):

$$Fe_2O_3 + 6H^+ + 4e^- \rightarrow Fe^{2+} + Fe + 3H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+} + 3H_2O$$

Équation 12: Dissolution de l'hématite sous irradiation d'après Capobianco[64]

De manière inverse, Dos Santos Afonso [65] réalise des irradiations gamma et neutrons (0.3-36 MGy) de solution d'acide ascorbique contenant de la magnétite pour étudier la dissolution de cette phase. Il en résulte que les radiations inhibent la dissolution de la magnétite.

Les effets de l'irradiation d'un milieu en présence d'oxydes pour en étudier leur dissolution sont donc variés et il paraît difficile de discerner une tendance globale.

I.3.2 Etudes de corrosion liée à la radiolyse de l'eau

Les études de corrosion des aciers liée à la radiolyse de l'eau ont connu un essor à la fin des années 1980 et il est intéressant de noter que ce domaine voit un regain particulier ces dernières années. Plusieurs revues bibliographiques [66-69] ont été réalisées sur l'irradiation gamma en solutions aqueuses en présence d'aciers. Ils répertorient une liste probablement non exhaustive des travaux comportant des mesures de vitesses de corrosion sous irradiation, des travaux sur la nature des produits de corrosion, des études du comportement in-situ électrochimique des systèmes de corrosion sous irradiation ainsi que des études de simulations. Nous avons relevé ici uniquement les travaux d'intérêt pour notre étude, se focalisant sur l'irradiation gamma d'acier et de fer dans un milieu désaéré carbonaté à température ambiante ; toutefois quelques autres travaux bien que correspondant à des conditions légèrement différentes sont également détaillés car ils apportent des résultats complémentaires.

Čuba [70] étudie l'irradiation gamma à 0,22 $kGy.h^{-1}$ jusqu'à 120 kGy entre 25 et 70°C d'acier au carbone dans des milieux désaérée d'eau déionisée seule et d'eau synthétique granitique (qui comprend une concentration initiale en carbonate de 0,1512 g/dm^3). Dans le cas de l'eau déionisée seule, les produits de corrosion sont la magnétite, la lépidocrocite et la goethite en moindre quantité. La nature des produits de corrosion semble indépendante de la température et de la dose cumulée. Dans le cas de l'eau granitique synthétique, les produits de corrosion n'ont pu être identifié par diffraction aux rayons X car ils étaient soit de taille trop faibles soit amorphe. Il est montré que la teneur totale en produit de corrosion (traduite par la somme des ions fer (II) et des ions fer (III) dans la phase liquide et solide) augmente significativement avec l'irradiation, la température et la nature du gaz qui est utilisé pour désaérer le système. En revanche, cette quantite dépend peu de la composition du milieu. La Figure 11 montre les mesures d'ion fer (II) et fer (III) en fonction de la dose cumulée dans le cas de l'eau déionisée seule. Une baisse du pH de 1-1,5 unité dans les deux milieux est également. Elle est attribuée à l'hydrolyse des ions fer en solution, cependant, on notera que ces mesures ont été faites avec une atmosphère d'azote, ce qui peut influencer le pH (à cause de la production d'oxyde d'azote sous radiolyse).

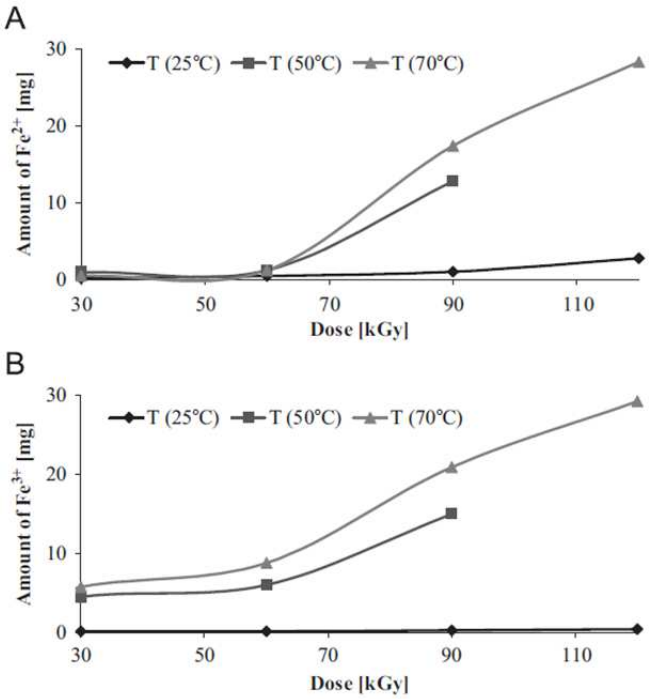


Figure 11: Evolution des ions fer (II) (graphe A) et fer (III) (graphe B) en fonction de la dose cumulée d'après Čuba[70]

Daub [71]compare l'effet de l'irradiation gamma (40,8 kGy) et celui du peroxyde d'hydrogène sur des aciers précorrodés recouverts de mélanges de magnétite, de maghémite et de lépidocrocite. L'irradiation transforme la maghémite en magnétite, réaction qui change de sens avec des concentrations de peroxyde d'hydrogène inférieures à 10^{-3}M. A des concentrations plus élevées, la magnétite et la maghémite donnent de la lépidocrocite. La lépidocrocite ne semble pas altérée vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène. Cependant, le potentiel de la solution irradiée est très similaire à celui de la solution de peroxyde d'hydrogène, ce qui lui permet d'affirmer que le peroxyde d'hydrogène est l'espèce contrôlant la corrosion en terme d'électrochimie, malgré les différences de produits de corrosion.

Le rôle clé du peroxyde d'hydrogène comme espèce radiolytique contrôlant la corrosion est également relevé dans les travaux de Vanderborre [72]. Il étudie les changements de phases de coupon de fer pur et d'acier en eau désaéré sous rayonnements alpha (1-22 kGy) in-situ. Il met en évidence la formation de magnétite dans le cas du fer pur, et de lépidocrocite dans le cas de l'acier et en propose un mécanisme basé sur la production ou la consommation de dihydrogène. Le rôle du dihydrogène comme frein à la corrosion est également mis en évidence.

Lapuerta [73] rapporte la formation d'un mélange oxydes-hydroxydes de fer après irradiation de protons en milieu aéré d'eau pure en présence de coupons de fer (débit de dose de l'ordre de 10kGy.h^{-1}, irradiation de 15 min à 4 h), ce mélange pourrait correspondre à de la lépidocrocite et de la bernalite($Fe(OH)_3$) d'après une étude de diffraction. Une baisse du pH de 6,5 à 4,5 en 2 heures d'irradiation est relevée et partiellement expliquée par d'une part des réactions entre l'eau et le fer conduisant à la production de protons et d'autre part le faisceau de protons lui-même, une brève étude de simulation cinétique sous irradiation par le logiciel CHEMSIMUL montre également une légère baisse du pH (la concentration de H_3O^+ augmente de 1,0x10^{-6} M à 1,2x10^{-6} M avec une dose de 24 kGy sur 1 heure). Des expériences de mesures de dissolution du fer par RBS entre un échantillon

irradié et un échantillon testé avec une solution contenant une concentration de peroxyde d'hydrogène représentative de l'irradiation montre que les échantillons irradiés sont plus corrodés que ceux mis en contact avec la solution de peroxyde d'hydrogène. Elles mettent également en évidence que le taux d'hydroxyde augmente avec l'intensité du faisceau grâce à des profils en teneur en O et H en fonction de l'épaisseur de la couche corrodé. En complément, des expériences en milieu désaéré ont été réalisés. Malheureusement, aucune conclusion claire quant à la nature des phases présentes n'est faite. Une mesure du potentiel pendant l'irradiation montre que les conditions du milieu irradié sont plus oxydantes que le milieu non irradié (augmentation de quelques dizaines de mV). Les travaux réalisés par Osada [74] confirment cette modification des conditions redox sous irradiation de système de corrosion. Dans ce travail, des mesures de potentiels de solutions désaérées d'eaux salées de concentrations variables avec des aciers peu alliés sous irradiation sont réalisées. Cependant, Fujita [75] montre quant à lui une baisse du potentiel avec l'irradiation dans des milieux contenants du fer saturé en dioxyde de carbone. Des études poussées (irradiation au protons à des doses très élevées) de l'étude du potentiel redox d'aciers dans solutions irradiées se trouve dans les travaux de Lillard [76]et Leoni[77]. On remarquera que le comportement du potentiel sous irradiation varie de manière complexe par rapport au comportement sans irradiation et cette variation est différente selon les études.

Burns [78]met en place l'irradiation gamma d'eaux déminéralisées sous différentes atmosphères dans un montage en acier inoxydable avec ou sans la présence de coupon en acier au carbone. Lors de la présence de l'acier au carbone, il décrit la formation d'un précipité en solution d'oxyde brun dont la stœchiométrie correspondrait à un mélange Fe_3O_4-FeO d'après la perte de masse des coupons et le dégagement en hydrogène mesuré. Il n'y a pas cependant de vitesses de corrosion données. Le pH des solutions est passé de 6,2 à 3,7 avec l'irradiation. En ce qui concerne l'analyse de gaz, il met en valeur que du dihydrogène et du dioxygène sont formés par radiolyse. Par ailleurs, il modélise les réactions sous irradiations de radiolyse en présence de fer et prédit la formation de FeOOH via le peroxyde d'hydrogène. Ces simulations sont réalisés sous différentes atmosphères (aéré et désaéré) et des concentrations d'oxydes $Fe(OH)_3$ dissouts simulés sous donnés, il en résulte qu'une atmosphère aérée conduit à 9 à 30 fois plus d'oxydes en solution qu'une atmosphère désaérée et que la concentration d'oxyde diminue avec le débit de dose.

Bouniol [79] réalise l'irradiation pendant un an à 1,07 $kGy.h^{-1}$ d'une pâte de ciment contenant FeOOH amorphe. Aucune phase cristalline n'a été formée avec les rayonnements. Il montre que la présence de FeOOH amorphe favorise la production de dihydrogène. Ce résultats sont détaillés dans d'autres travaux [6] de simulation d'eau aérée contenant du fer, où l'apparition d'espèces de valence IV sous irradiation est mise en valeur.

Nicolosi[80] simule via le logiciel MAKSIMA-CHEMIST l'irradiation de solution comprenant un pH de 9,9, et des teneurs en dioxygène, en dihydrogène, en ion hydrogénocarbonate, ferreux, et chlorure différent et représentatives d'eaux de site basaltique. Les conditions d'irradiation sont de 0,6 $Gy.h^{-1}$ pendant 100 années. Deux conclusions principales sont tirés ici : la présence de carbonate inhibe l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques et des baisses de pH allant de 9,9 à 7,6-7,5 sont constatées pour certaines simulations.

En ce qui concerne les mesures de vitesses de corrosion sous irradiation, la littérature amène à différentes tendances. Il est relevé que les vitesses de corrosion peuvent augmenter, diminuer ou bien être inchangés sous irradiation, notamment en fonction des conditions d'irradiations.

Marsh [81] étudie par perte de masse les vitesses de corrosion à 90°C d'acier forgé sous irradiation gamma à 3, 35 et 1000-1500 Gy.h^{-1} jusqu'à 5236 heures dans deux milieux désaérés : de l'eau granitique reconstituée, contenant en particulier une concentration en carbonate de 244 ppm et un pH de 9,4, et de l'eau marine reconstituée dont la composition n'est pas détaillée. Dans le cas de l'eau granitique, les vitesses de corrosion pour les échantillons les plus irradiés (1 kGy.h^{-1} pendant 5236 h soit 5,2 MGy) sont constantes et sont égales à 3 µm.an^{-1} contre des vitesses de corrosion de moins de 0,1 µm.an^{-1} pour les échantillons non irradiés. Les vitesses de corrosion pour des débits de dose intermédiaires ne sont pas détaillées mais il est relevé que la vitesse de corrosion augmente avec le débit de dose. La Figure 12 représente l'évolution de la vitesse de corrosion sous irradiation dans le cas de l'eau marine : les échantillons les plus irradié ont des vitesses de corrosion dépassant 100 µm.an^{-1} contre des vitesses de corrosion de moins de 6 µm.an^{-1} pour les échantillons non irradiés. Cette étude est complété par une simulation des vitesses de corrosion avec et sans irradiation qui met en valeur une augmentation des vitesses sous irradiation avec un facteur compris entre 1,1 et 2.

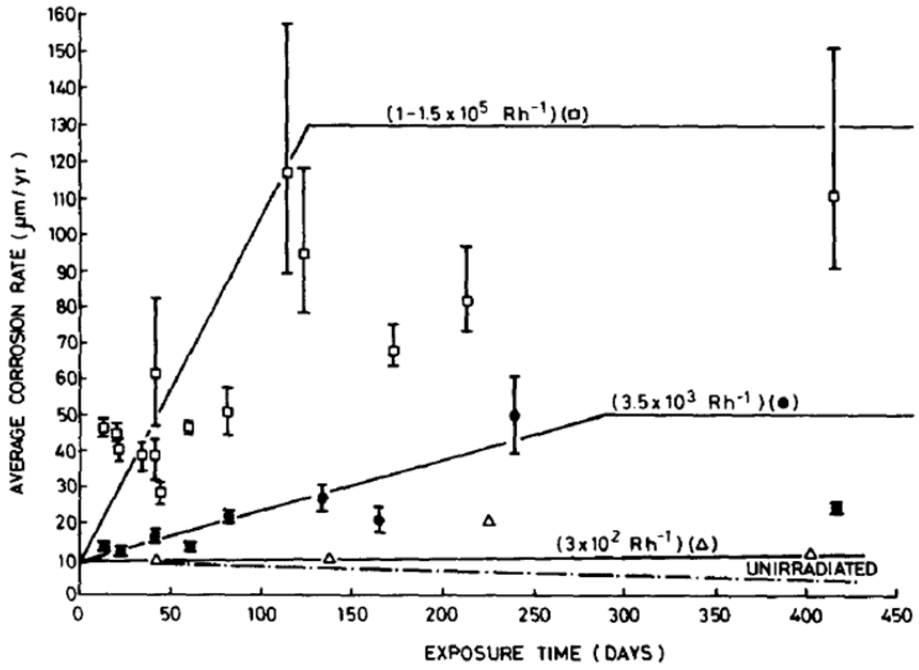


Figure 12: Evolution de la vitesse de corrosion suivant différents débits de dose à 90°C d'acier forgé obtenus par Marsh[81]

Gray [82] mesure les vitesses de corrosion de coupon d'acier dans des solutions type saumure désaérée soumis à l'irradiation gamma à des débits de dose allant de 0,24 à 2,6 kGy.h^{-1} pendant 150 jours entre 65 et 150°C. Bien que les mesures entre les échantillons irradiés et non irradiés soient à des échéances de temps différentes, on peut observer que les vitesses de corrosion semblent augmenter avec le débit de dose : il y a un facteur 3 à 21 jours entre les échantillons irradiés à 0,24 kGy.h^{-1} (73 µm/an) et les échantillons irradiés à 2,6 kGy.h^{-1} (220 µm/an).

Nelson [83] évalue les vitesses de corrosion de différents coupons d'acier et de fer dans des solutions oxygénées reconstituées du site de Grande Ronde irradiées en gamma à 0,3 kGy.h^{-1} pendant un an avec des échéances mensuelles à 250°C. La Figure 13 représente l'évolution des vitesses de corrosion obtenues dans cette étude. Les vitesses de corrosion des échantillons irradiés sont inférieures aux échantillons non irradiés au bout d'un mois puis supérieures ou équivalentes au-delà. Un maximum de vitesse de corrosion des échantillons irradiés est atteint au bout de 3 mois (de 9 à 32µm/an suivant le matériau). Après 3 mois, les vitesses de corrosion diminuent et deviennent quasiment constantes (en dessous de 10 µm/an) après 5-6 mois.

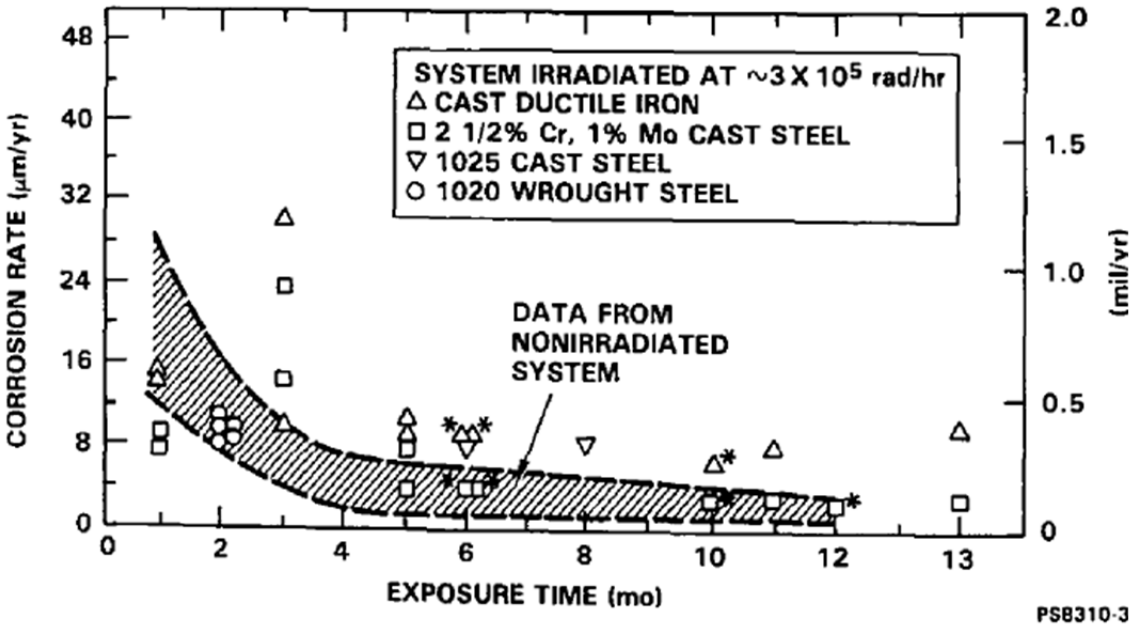


Figure 13: Evolution de la vitesse de corrosion de différent matériau à 250°C et 0,3 kGy.h^{-1} (1 Gy= 100 rad) obtenu par Nelson[83]

Smart [84] réalise l'irradiation gamma d'acier au carbone en milieux eau de site reconstitué et eau cimentaire à deux débits de dose différents : 11 et 300Gy.h^{-1} jusqu'à 12000h (soit 500 jours) à 30°C notamment. L'oxyde formé dans tous les cas est la magnétite, et des oxyhydroxydes de fer (phases non précisées) sont détectés aux hautes doses. On notera l'absence de carbonate de fer malgré les ions carbonates présents en solution. Avec une irradiation à 11 Gy.h^{-1}, les vitesses de corrosion sont plus élevées pour les échantillons irradiés pendant 4000 h et sont comprises entre 1 et 9 µm/an (Figure 14). Au-delà de 4000h, les vitesses de corrosion des échantillons irradiés sont équivalentes à celles des échantillons non irradiés. A un débit de dose de 300Gy.h^{-1}, les vitesses de corrosion des échantillons irradiés sont systématiquement plus élevées que celle des échantillons non irradiés et sont comprises entre 0,5 et 6 µm/an (Figure 15). Les échantillons ont dû connaitre des effets de coupure d'irradiation. L'arrêt de l'irradiation a pour effet d'augmenter la vitesse de corrosion pour les échantillons irradiés à 11 Gy.h^{-1}, et de probablement diminuer celles des échantillons irradiés à 300 Gy.h^{-1}. On notera ici cependant que les vitesses de corrosion sont estimées ici avec des mesures de dégagement de dihydrogène avec un facteur de conversion basé sur la réaction de Schikorr : 1 mmol H_2/m^2/ans équivaut à 0.0053 µm/an. Cela pourrait représenter un biais pour la vraie valeur des vitesses de corrosion, en effet, le dihydrogène radiolytique (crée par la radiolyse) n'est pas pris en compte.

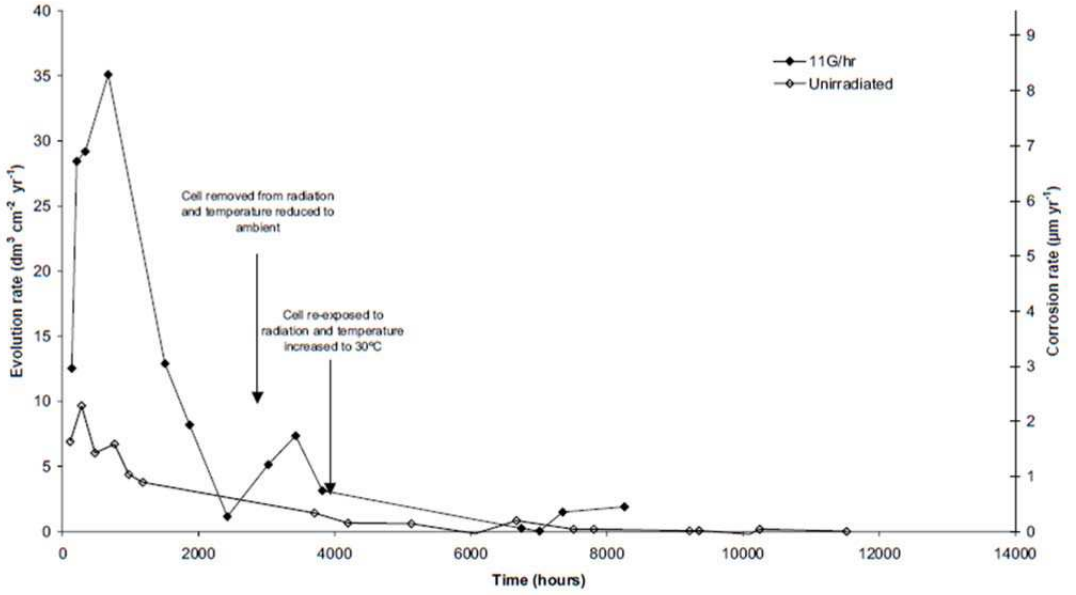


Figure 14: Evolution de la vitesse de corrosion avec et sans irradiation à 11 Gy.h^{-1} à 30°C d'acier obtenus par Smart[84]

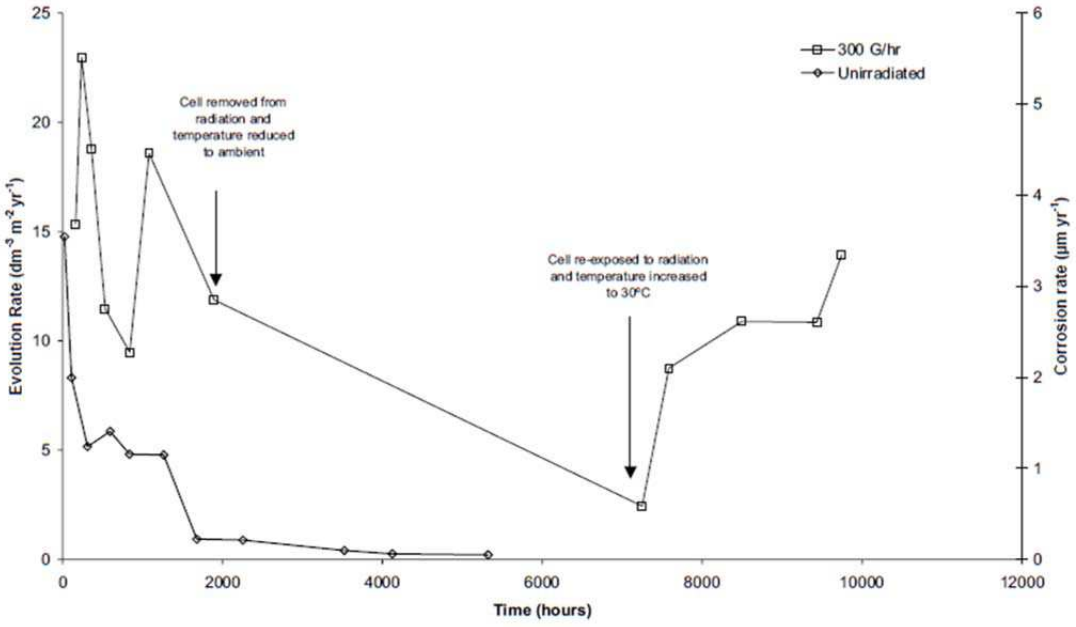


Figure 15: Evolution de la vitesse de corrosion avec et sans irradiation à 300 Gy.h^{-1} à 30°C d'acier obtenus par Smart[84]

Winsley [85] étudie l'irradiation d'un acier au carbone dans une eau de site reconstituée aux débits de dose suivants : 0,25 Gy.h^{-1} et 25 Gy.h^{-1} ; jusqu'à 6000h. De la même manière, Kursten [86] irradie un acier au carbone à 25 Gy.h^{-1} jusqu'à 18000h dans une eau cimentaire désaéré (non carbonatée); seule la magnétite est évoqué comme produit de corrosion dans les deux cas. Les vitesses de corrosion des échantillons irradiés semblent plus élevées que celles des échantillons non irradiés, mais pas de manière significative. De plus, ces valeurs de vitesses de corrosion sont basées sur des

mesures de dihydrogène et ne prend pas en compte le dégagement lié au dihydrogène radiolytique, ce qui pourrait biaiser les mesures.

D'autres travaux révèlent plutôt une baisse de la vitesse de corrosion lorsque le milieu est irradié. Parmi eux, l'étude de Debruyn [87] qui a effectué l'irradiation gamma à 1 kGy.h^{-1} pendant 180 j à 90°C en atmosphère réductrice ou oxydante et milieu argileux d'acier au carbone. Il en résulte que les vitesses de corrosion (Figure 16), n'augmentent pas et même diminuent avec l'irradiation.

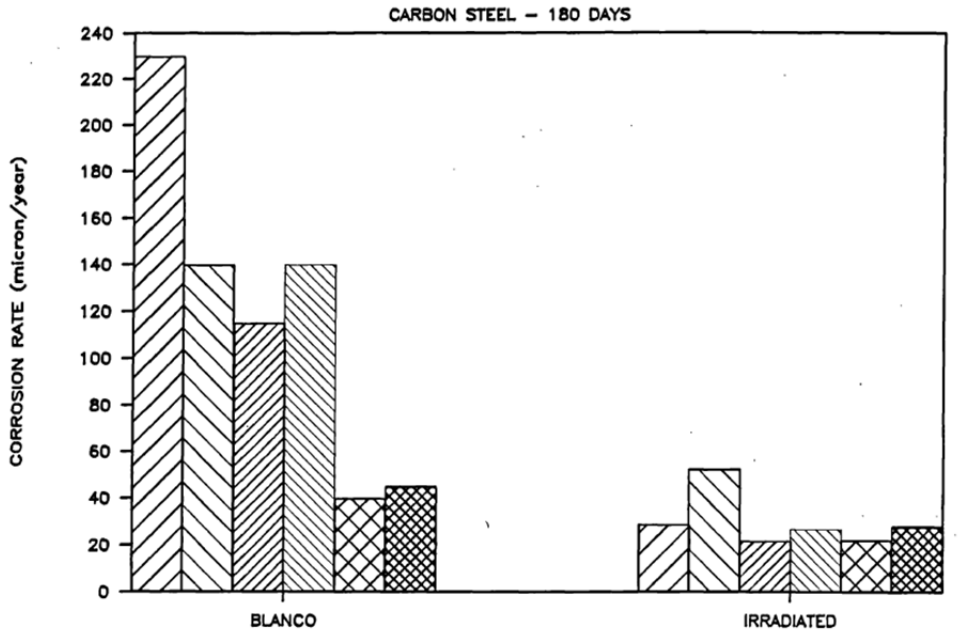


Figure 16: Evaluation des vitesses de corrosion après 180 jours avec et sans irradiation à 1 kGy.h-1 selon Debryun[87]

Ahn [88] étudie l'irradiation gamma d'aciers peu alliés en eau de site aérée à 150°C (concentration initiale en carbonate de 2,95 g/dm^3) à 13 kGy.h^{-1} pendant 4 mois et en mesure les vitesses de corrosion. Celles des échantillons irradiés sont plus faibles par rapport aux échantillons non irradiés : entre 46 et 84 µm/an au bout de 2 mois contre entre 141 et 622 µm/an pour les échantillons non irradiés ; et entre 11 et 44 µm/an au bout de 4 mois contre entre 25 et 107 µm/an pour les échantillons non irradiés. Bien que ces vitesses ne soient pas mesurées dans un milieu désaéré, il est utile de noter que pour cette étude la vitesse de corrosion diminue également en présence de rayonnements. Cette tendance de diminution de vitesse de corrosion avec l'irradiation a aussi été trouvée dans les travaux de Smailos [89], où l'irradiation gamma à 90°C et 170°C d'aciers dans des solutions aéré de type saumure a été réalisée selon les débits de dose de 1, 10, 100 et 1000 Gy.h^{-1} pendant 1 an : les vitesses de corrosion des échantillons irradiés à 1 et 10 Gy.h^{-1} sont globalement inférieures à celles observées sur les échantillons non irradiés (de l'ordre de 10^1 µm/an), les vitesses de corrosion des échantillons irradiés à 100 Gy.h^{-1} sont similaires à celles des échantillons non irradiés et les échantillons irradiés à 1000 Gy.h^{-1} présentent une forte augmentation (plusieurs centaines de µm/an). Cette étude est cité dans l'article de revue bibliographique réalisé par Shoesmith [90], dont les principales conclusions sont que les vitesses de corrosion en milieu aéré subissent une augmentation significative pour des débits de dose supérieure à 5 Gy.h^{-1} et une diminution à des débits de doses plus bas.

Cui [91]étudie la lixivation de radionucléides par des solutions simulant celles des combustibles usés (désaéré et saturé en $FeCO_3$) et compare les vitesses de corrosion du fer, de fonte et de cuivre en contact avec de telles solutions désaérées qui émettent des rayonnements gamma à 0,9 $Gy.h^{-1}$ pendant deux ans. Il en résulte une vitesse de corrosion pour le fer de 480 µm/an au bout de deux mois à 10-30µm/an au bout de deux ans. Au contact entre le combustible usé et la solution saturée en $FeCO_3$, des oxydes de fer (III) (phases cristallines non précisées) sont précipités. Dans des travaux similaires discutant de l'immobilisation du ^{79}Se [92]et de la réduction de UO_2 [93] par des matériaux en fer dans un milieu carbonaté, des produits de corrosion correspondant à de la rouille verte sont relevés ainsi qu'une baisse du pH de 8,2 à environ 6,3.

En conclusion, les études de corrosion liée à la radiolyse de l'eau montrent que l'irradiation semble influencer la vitesse de corrosion du fer. En général, la vitesse de corrosion augmente avec l'irradiation et cette augmentation deviendrait significative à partir d'un certain débit de dose. Le produit de corrosion le plus cité est la magnétite, et ce, pour des compositions différentes. Des baisses du pH du milieu sont souvent évoquées avec l'irradiation en présence de fer, tout comme une augmentation significative de la production de dihydrogène. Le Tableau 9 est un tableau récapitulatif des études de mesures de vitesses de corrosion dans des milieux sous irradiation.

Tableau 9: Récapitulatif des mesures de vitesses de corrosion sous irradiation

Ref	Débit de dose (Gy/h)	Durée de l'essai (mois)	Concentration en carbonates (mM)	Température (°C)	Atmosphère	Vitesse de corrosion en milieu non irradié à la fin de la durée de l'essai (µm/an)	Vitesse de corrosion en milieu irradié à la fin de la durée de l'essai (µm/an)
[81]	1000	7,3	4	90	desaéré	inférieur 0,1	3
[82]	240 à 2600	5	1,6	75 à 150	désaéré	non communiqué	73 à 220
[83]	300	12	1,5	250	oxygéné	inférieur 5	inférieur 10
[84]	11 à 300	16,7	1,1 à 10	30	désaéré	inférieur 1	0,5 à 9
[85]	0,25 à 25	8,4	0	25	désaéré	environ 1	Environ 1
[88]	13000	4	48	150	aéré	25 à 107	11 à 44
[89]	1 à 1000	12	0	90 à 170	aéré	101	101 à 102
[87]	1000	6	non précisé	90	aéré	40 à 230	20 à 40

I.4 Présence de composés organiques issus de la radiolyse de système carbonatée

Dans de nombreux travaux étudiant la radiolyse des carbonates, en présence de fer ou non, des espèces organiques semblent avoir la possibilité de se former. Leur nature est très variable : il peut s'agir de gaz [94-95], de petites molécules organiques en solution de type ion formiate et oxalate [46], formaldéhyde[96] ou de taille plus grandes (alcane) [95] comme de polymères de poids moléculaires élevés ou encore de complexes organo-métalliques [97]. Nous détaillons ici les travaux qui nous semblent les plus pertinents. La plupart des travaux de radiolyse d'eaux carbonatées s'accordent à dire que l'accumulation de formiate et d'oxalate par la réduction des carbonates [46] est possible avec la présence d'espèces réductrices via les réactions de type(Équation 13):

$$HCO_3^- + e^-_{aqueux} \rightarrow HCO_2^- + O^{\bullet -} + H_2O$$

$$2CO_2^{\bullet -} \rightarrow C_2O_4^{2-}$$

Équation 13: Exemple de réactions permettant la production d'espcèes organiques sous irradiation

Joe [98] étudie la photolyse de la sidérite et conclut bien à la formation de produits organiques (nature non détaillée) avec l'irradiation. L'irradiation de la calcite à des doses comprises entre 0,15 et

6,63 MGy conduirait aussi à de petits acides carboxylique, du formaldéhyde et du méthanol[99].Dans les travaux de Doroschenko [100] (photolyse), c'est plutôt la formation de sidérite à partir de formiate de fer irradié qui est mise en valeur.

En ce qui concerne les gaz, l'étude de corrosion réalisée par Ahn [94] a conduit non seulement à la formation de dihydrogène en surplus avec l'irradiation, mais aussi à la formation de méthane et de monoxyde de carbone. Fujita [95] réalise l'irradiation de solutions saturées en CO_2 contenant des poudres de fer à 2 $kGy.h^{-1}$. Il met en évidence la formation de monoxyde de carbone, d'alcane et d'alcène (jusqu'à C4). Une baisse du pH est également relevée en présence de fer et de rayonnement (2-3 unités).

Des espèces de poids moléculaires plus élevés sont également discutées dans la littérature. Draganic [101-102] effectue l'irradiation à 13-15 $kGy.h^{-1}$ de solution de bicarbonate d'ammonium et montre la formation d'un composé polymérique, de l'ordre de grandeur d'une protéine, détectable à partir d'une dose cumulée de 0,15 MGy. La quantité et le poids moléculaire de ce composé augmente avec la dose cumulée. Un tel matériau polymérique est également discuté dans les travaux de Gray [103] qui étudie l'irradiation de solution synthétique représentative de site de stockage et serait à l'origine d'une coloration laiteuse des solutions irradiés, cependant, la présence initiale de composé organique en plus des carbonate est utilisée ici (méthane).

Leur mécanismes de formation semblent être attribués à la réduction des carbonates par les espèces réductrices crée par radiolyse (H_2, e^-_{aqueux}). De plus, on sait que la corrosion ainsi que la radiolyse vont induire le dégagement de dihydrogène. Une analogie avec la chimie de type Fischer-Tropsch[104] (qui s'effectue normalement à des températures élevées) qui permet la conversion de carbone inorganique en carbone organique avec du dihydrogène peut être utile ici dont l'équation générale est (Équation 14) :

$$(2n+1)H_2 + CO \rightarrow C_nH_{(2n+2)} + nH_2O$$

Équation 14: Equation générale de synthèse de type Fischer-Tropsch

Toutefois, cette réaction nécessite du monoxyde de carbone. Une autre réaction, appelé réaction de Dussan inverse (ou réaction du gaz à l'eau inverse), facilitée par des rapports H_2/CO_2 élevés, permet la conversion du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone selon la réaction (Équation 15) [105] :

$$CO_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow CO(g) + H_2O(g)$$

Équation 15: Réaction de Dussan inverse

La chimie de Fischer-Tropsch et la réaction de Dussan inverse s'effectue normalement à des températures élevées, toutefois des travaux étudient désormais la possibilité d'effectuer ces réactions à des températures plus basses [106], et ce notamment avec des catalyseurs qui peuvent être des oxydes de fer [104, 106]. De plus, il semble y avoir un manque dans la littérature pour les études d'expérience à long-terme et à rapport de H_2/CO_2 très élevé. D'autres analogies peuvent être effectuées avec les études de chimie prébiotique [96, 107].

I.5 Etudes connexes

I.5.1 Etudes de réacteurs naturels relevant des traces de radiolyse

Smellie [108] recense les phénomènes de réacteurs naturels. Parmi eux, la présence d'un halo de fer(III) contenant de la ferrihydrite amorphe et de l'hématite dans l'argile du site de Cigar Lake est suspectée d'être lié à la radiolyse naturelle. Une modélisation basée sur ces observations montre la migration du front redox de l'oxydation du fer(II) diffus en fer (III) dans le milieu d'enfouissement pour le stockage atteindrait environ 0,5 m au bout de 10000 ans[109].

Savary [110] réalise une étude pétrographique du site de Oklo et conclut que la radiolyse modifie le redox du site vers des conditions plus oxydantes, notamment par la formation de dioxygène. Draganic [111] propose la simulation des concentrations de produits de radiolyse dans ce site : au bout de 0,7 million d'années, $1{,}2\text{x}10^{8}$ g de dioxygène, $2{,}9\text{x}10^{5}$ g de peroxyde d'hydrogène et $1{,}6\text{x}10^{7}$ g de dihydrogène sont accumulés.

I.5.2 Irradiation de phases hors radiolyse

D'autres travaux concernent l'irradiation directe de phase d'oxydes de fer sous rayonnements ionisants (sans radiolyse de l'eau), c'est-à-dire que l'irradiation affecte directement le matériau. Nakashima [112] étudie le changement de phase de l'hématite sous l'effet du bombardement de faisceau d'ion He^{+} dans des matrices de verres poreux. Il en conclut la formation de magnétite. Pan [113] étudie l'irradiation de la ferrihydrite en fonction du flux d'électrons. Des changements de coordination et de valence des atomes de fer sont mis en valeur à des flux élevés.

Roussy [52] a également évalué les changements de phases sous irradiation sans solutions aqueuses d'oxydes et de carbonate de fer. Aucun changement de phases n'a été relevé.

On peut également citer les études de corrosion assistée par irradiation (Irradiated-Assisted Stress Corrosion Cracking en anglais) qui étudie l'effet direct de l'irradiation sur les matériaux de l'industrie nucléaire (modification des joints de grain, piqûre de corrosion, etc…) [114-115]. Des travaux de corrosion localisée par effet de crevasse existent également [116].

I.5.3 Sulfures de fer

Outre les carbonates, d'autres espèces telles les sulfures de fer sont présents dans le milieu préconisé pour le stockage des déchets nucléaires. Lefticariu [107] étudie la transformation de la pyrite sous irradiation gamma en milieu aqueux pour mettre en évidence la création de sulfate crée par radiolyse.

I.5.4 Etude de corrosion couplant microbiologie et irradiation

Diosi [117] étudie l'effet de l'irradiation sur l'activité bactérienne responsable de la biocorrosion anaérobique. Il en résulte que pour diviser l'activité des bactéries par 10, une irradiation de l'ordre de 2 kGy à 2 $kGy.h^{-1}$ est nécessaire. Dans un résumé de conférence, Brown [118] suggère l'augmentation de l'activité bactérienne qui va favoriser la réduction de la ferrihydrite et de l'hématite en phases de fer(II), notamment en carbonates de fer, lorsque les phases sont irradiées (1 MGy en gamma).

Les rayonnements pourraient donc augmenter comme diminuer l'activité bactérienne responsable de la biocorrosion. Des tendances opposées de l'effet de l'irradiation sur la corrosion sont donc encore une fois relevées.

I.6 Positionnement et objectifs de l'étude

Les données bibliographiques répertoriées dans ce chapitre ont permis d'établir un bilan non exhaustif des données établies en ce qui concerne les effets de la radiolyse d'un milieu aqueux sur les systèmes de corrosion et de repérer les besoins dans le contexte de la corrosion des conteneurs des déchets nucléaires. La littérature dressée dans ce chapitre touche à des domaines multiples et amène à des résultats de tendances opposées. Il apparait que des données sur l'irradiation sur les systèmes de corrosion anoxique, en particulier carbonatée, soient dispersées, et qu'un couplage avec la simulation soit nécessaire.
De plus, l'approche par de l'effet de la radiolyse à travers l'étude de système d'analogues anciens étant très peu citée, l'intérêt d'investiguer de tels systèmes sous irradiation pour en étudier le comportement est vif.
Au niveau des faibles doses et des effets sur le long terme dans un milieu confiné et poreux, des incertitudes subsistent sur l'influence de la radiolyse de l'eau en milieu anoxique sur le système de corrosion ferreux. C'est dans ce contexte que s'articule mon travail de thèse.

Après avoir décrit notre méthodologie et notre démarche dans le chapitre 2 pour irradier des objets sur le long et le court-terme, nous nous attacherons dans le chapitre 3 à présenter les résultats obtenus sur l'irradiation de coupons de fer soumis à une irradiation gamma la plus représentative possible dans un milieu d'eau désaérée et un milieu d'eau désaérée carbonatée à température ambiante.
Dans le chapitre 4, les résultats l'irradiation d'analogues archéologiques ferreux seront présentés amenant à des éléments de compréhension de comportement vis-à-vis de l'irradiation d'une couche de produits de corrosion ancienne.
Le chapitre 5 présentera les simulations cinétiques adaptés à nos expériences, pour essayer de repérer les paramètres sous irradiation les plus importants pour les mécanismes de corrosion observés expérimentalement.
Dans la dernière partie de cette thèse, les résultats seront regroupés en vue d'une discussion.

Chapitre 2 : Méthodologie et moyens

Chapitre II. Méthodologie et moyens

Ce chapitre est structuré en cinq parties. Dans un premier temps, la méthodologie que nous avons mise en place sera présentée. Les corpus d'échantillons seront ensuite détaillés en explicitant les solutions aqueuses de traitement et les divers outils qui ont permis leur expérimentation. Les moyens d'irradiation seront décrits, avant de présenter les techniques d'analyses que nous avons utilisées dans cette thèse. Une présentation de nos simulations informatiques de cinétiques d'espèces chimiques terminera ce chapitre

II.1 Méthodologie

II.1.1 Démarche générale

Notre démarche s'appuie sur trois axes principaux : un premier axe consacré à l'étude de coupons métalliques pour comprendre l'évolution d'un système sur le court-terme, un deuxième axe se focalisant sur l'étude d'échantillons d'analogues archéologiques pour évaluer l'influence de l'irradiation sur un système formé à long-terme et un troisième axe comprenant les études de simulations. Une intercomparaison de ces trois axes sera alors réalisée à terme.

Axe d'étude de coupons métalliques (données à court-terme)

Dans cette partie de notre démarche, des irradiations gamma de coupon de fer pur ont été mises en place. Deux types de milieux désaérés de corrosion sous radiolyse ont été testés : un milieu carbonaté et un milieu d'eau déionisée.
De manière à évaluer le rôle de la radiolyse sur la corrosion à travers le temps, différentes durées d'irradiation à différents débits de dose ont été testées.

Axe d'étude d'échantillons d'analogues archéologiques (données à long-terme)

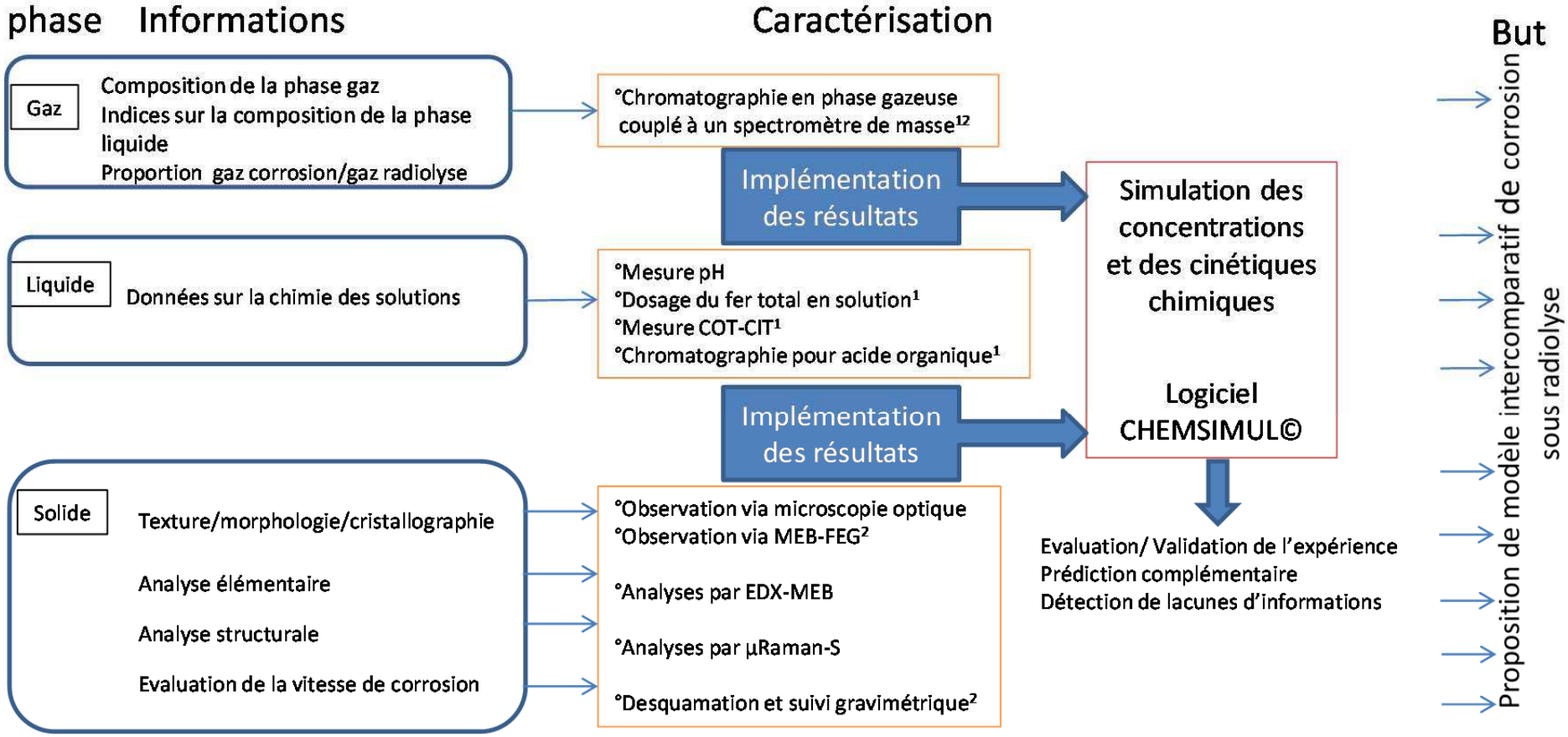
La seconde partie de notre étude s'appuie sur des irradiations d'objets anciens. Ces objets anciens ont connu un scénario de corrosion comparable à celui attendu pour les containers de stockage : à travers les années, une couche de produit de corrosion anoxique stable a partiellement transformé l'objet originel. Il s'agira alors ici d'étudier le comportement de cette couche de produit de corrosion vis-à-vis les rayonnements ionisants dans un milieu carbonate (milieu dans lesquels ils s'équilibrent sans modifier de manière significative leurs compositions).

Axe d'étude de simulations (données basées sur des modèles semi-empiriques et la théorie)

Dans la dernière partie de notre étude, des simulations ont été réalisées. D'une part, des simulations thermodynamiques ont permis de vérifier la concordance des observations expérimentales de la chimie des solutions et des phases solides. D'autre part, des simulations des cinétiques des réactions mises en jeu par nos systèmes d'études de manière à valider nos mesures, faire varier et étudier l'importance de certains paramètres par rapport aux systèmes d'étude expérimentaux et proposer des pistes de mécanismes de réactions chimiques.

II.I.2 Démarche expérimentale

Dans notre approche, nous avons essayé de caractériser l'ensemble des phases du système d'expérimentation. Ce système comprend une phase solide (coupon de fer ou analogue archéologique), une phase liquide (solution d'eau pure ou d'eau carbonatée) et une phase gaz (ciel gazeux). Les informations que l'on peut tirer de chaque phase du système ainsi que les outils analytiques déployés pour les caractériser sont illustrés par la Figure 17.



[1] Analyses externes
[2] Echantillons court-terme uniquement

Figure 17: méthodologie générale de la thèse et outils analytiques utilisées pour la caractérisation des différentes phases des systèmes

Cette méthodologie a été appliquée dans la mesure du possible des moyens d'étude. Un certain nombre de mesures ont dû être réalisés en dehors de nos laboratoires et certaines caractérisations ne concernent que les échantillons à court-terme (MEB-FEG, desquamation et suivi gravimétrique et GC-MS).

De manière à comparer les systèmes avec ou sans radiolyse, notre méthodologie a été réalisée sur des échantillons avec ou sans irradiation.

II.2 Echantillons

II.2.1 Echantillons court-terme

Les études de court-terme sont réalisées sur des coupons de fer pur (99,5% en pureté) fournis par Goodfellow. De manière à avoir des objets de géométries simples et adaptés aux cellules d'irradiations, les échantillons sont découpés à la scie d'horloger (20x3x1mm^3) avec de l'éthanol pour lubrifiant. Ils sont ensuite polis sous éthanol avec du papier SiC 1200 puis rincés à l'éthanol. Après séchage au sèche-cheveux puis sous vide en boîte de stockage pour un minimum d'une nuit, les échantillons sont passés en milieu éthanol au bain à ultrasons puis reséchés.
Trois types d'échantillons ont été étudiés : des coupons de fer en milieu désaéré carbonaté, des coupons de fer en milieu d'eau pure désaéré et des solutions désaérées d'eau carbonatée. Le Tableau 10 dresse le bilan des conditions d'expérimentations ainsi que la nomenclature utilisée pour l'ensemble des échantillons étudiés.

Tableau 10 : Récapitulatif des échantillons et de leurs conditions d'expérimentation

EXPERIENCE	Nom	Dose cumulée(kGy)	Débit de dose (kGy/h)	Durée d'expérimentation(j)	Durée effective d'irradiation(j)
SOLUTION D'EAU CARBONATEE (10^{-2}M) DESAEREE AVEC COUPON DE FER	A1	0	0	14	0
	A2	0	0	14	0
	A3	0	0	14	0
	A4	0	0	43	0
	A5	0	0	43	0
	A6	0	0	109	0
	A7	0	0	109	0
	A8	0	0	109	0
	A9	0	0	223-244	0
	A10	0	0	340	0
	A11	0	0	340	0
	A12	0	0	340	0
	A13	8	0,3	15	1,3
	A14	8	0,3	16	1,3
	A15	8	0,3	14	1,3
	A16	38	0,3	15	6
	A17	38	0,3	15	6
	A18	38	0,3	16	6
	A19	38	0,3	98	6
	A20	395	0,3	109	47
	A21	395	0,3	109	47
	A22	395	0,3	109	47
	A23	395	0,3	229-244	47
	A24	697	0,3	340	86
	A25	697	0,3	340	86
	A26	697	0,3	340	86
	A27	697	0,3	340	86
	A28	1088	1	109	47
	A29	1088	1	109	47
	A30	1088	1	109	47
	A31	1088	1	229-244	47
	A32	1918	1	340	86
	A33	1918	1	340	86
	A34	1918	1	340	86
	A35	1918	1	340	86
SOLUTION D'EAU PURE DESAEREE AVEC COUPON DE FER	B1	0	0	14	0
	B2	0	0	14	0
	B3	0	0	14	0
	B4	0	0	43	0
	B5	0	0	99	0
	B6	8	0,3	14	1,3
	B7	8	0,3	14	1,3
	B8	8	0,3	16	1,3
	B9	38	0,3	14	6
	B10	38	0,3	14	6
	B11	38	0,3	16	6
	B12	302	0,3	99	39
	B13	302	0,3	99	39
	B14	830	1	99	39
	B15	830	1	99	39
SOLUTION D'EAU CARBONATEE (10^{-2}M) DESAEREE	C1	0	0	14	0
	C2	0	0	43	0
	C3	8	0,3	14	1,3
	C4	38	0,3	15	6
	C5	302	0,3	133	39

II.2.2 Analogues archéologiques (échantillons de long-terme)

Corpus des objets archéologiques irradiés

Les objets étudiés sont des clous en fer archéologiques et proviennent des sites de Charavines (11ème siècle) (1 objet) et de Glinet (16ème siècle) (3 objets). Afin de pouvoir étudier le même objet suivant différentes conditions expérimentales, chaque clou est découpé en différents morceaux de 1cm de longueur avec de l'éthanol à la scie d'horloger (Figure 18).



Figure 18: Exemple de clou archéologique avant/après découpe

Après découpe, trois conditions expérimentales ont été étudiées (une partie de clou par condition): Une partie sans remise en corrosion et sans irradiation, une partie avec remise en corrosion sans irradiation et enfin une partie avec remise en corrosion et irradiation.

Echantillon témoin hors solution

Une première partie de clou, dénommé par la suite témoin hors solution est mis en résine type époxy (Résine Spécifix de chez Struers) puis poli dans de l'éthanol avec des disques papier SiC du grad 180 à 4000 puis avec une pâte diamant de 3 et 1µm.

Echantillon témoin avec remise en corrosion et échantillon irradié

Pour les échantillons remis en corrosion, deux zones de chaque échantillon vont nous intéresser : la surface métallique mise à nu par la découpe et la couche de produits de corrosion. L'analyse de ces échantillons va donc se dérouler en deux étapes : avant pour la surface métallique à nue corrodée durant l'expérience et après mise en résine de l'échantillon pour observations de la coupe transverse de la couche de produits de corrosion. Par ailleurs, dans le cas de la formation d'un précipité en solution, il sera également étudié. Ces opérations de préparation sont effectuées en boîte à gants.
Le Tableau 11 résume les conditions d'expérimentation et la nomenclature des échantillons étudiés.

Tableau 11 : Nomenclature et conditions d'expérimentation des échantillons d'analogues archéologiques

Nom échantillon	Nom échantillon après découpe	Expérience	Temps d'expérience(j)	Dose Cumulée(kGy)	Solution initiale
GL1104	GL1104 B	Témoin en solution	19	0	eau deutérée desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 94/6
	GL1104 C	Irradiation	19	41	eau deutérée desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 94/6
	GL1104 D	Témoin hors solution	-	0	-
GL1105	GL1105 A	Irradiation	7	37	eau desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 97/3
	GL1105 B	Témoin hors solution	-	0	-
	GL1105 C	Témoin en solution	7	0	eau desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 97/3
	GL1105D	Irradiation IRMA	110	395	eau deutérée desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 94/6
GL12 120a	GL12 120a A	Irradiation	42	43	eau deutérée desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 94/6
	GL12 120a B	Témoin en solution	42	0	eau deutérée desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 94/6
	GL12 120a C (non ouvert)	Irradiation IRMA			
	GL12 120 a D	Témoin hors solution	-	0	-
CHARA01	CHARA01A	Irradiation	6	38	eau desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 95/5
	CHARA01B	Témoin hors solution	-	0	-
	CHARA01C(peu caractérisé)	témoin en solution	6	0	eau desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 97/3

Le site de Glinet

La plupart des objets étudiés proviennent du site de Glinet situé à Compainville (76). Ce site est un ancien lieu de production de fonte et d'acier et en activité au 16ème siècle. Les études précédentes[3, 29] ont permis de démontrer l'intérêt de ce site pour le domaine des analogues archéologiques en milieu de corrosion anoxique carbonatée. En effet, les conditions physico-chimiques des sols de ce site sont saturées en eau et réductrices. Les caractérisations du milieu d'enfouissement [3] révèlent des paramètres comparables (pH, composition en ion, teneur en oxygène) à ceux du milieu du site de Bure. De plus, les objets ferreux trouvés sur ce site présentent des phases de profil anoxique telle la sidérite.

Commentaire sur l'anoxie et environnement

Les prélèvements sur site ont été effectués de manière à limiter le phénomène de perte de l'anoxie des objets liés à l'excavation: une fois trouvé, les objets d'intérêt sont immédiatement conservés dans des récipients remplis d'éthanol.

II.2.3 Solutions de traitement

Echantillon de court-terme

Pour les échantillons de coupons de fer, deux milieux désaérés ont été testés : des solutions avec une teneur en carbonate de 10^{-2}M et des solutions d'eau déionisée. Ces deux milieux nous permettront d'évaluer la radiolyse de l'eau comprenant un système d'espèces carbonatés par rapport à un système fonctionnant sans autre élément que le fer, l'oxygène et l'hydrogène.

Le protocole de préparation des solutions se situe en annexe. Les échantillons ont été mis dans 0,8 cm^3 de solution introduit à l'aide d'une seringue graduée et ont été soudés de manière à avoir un ciel gazeux d'environ 0,6cm^3.

Toutes les solutions ont été préparées juste avant remplissage des tubes avec de l'eau purifié avec le système de purification Direct-Q® 3UV ultrapure type 1 (résistivité de 18,2 Ω) de la marque Millipore.

Echantillon d'analogues archéologiques

Les échantillons archéologiques ont été étudiés dans deux milieux désaérés différents : un milieu carbonaté et un milieu carbonaté deutéré. L'utilisation du deutérium permet de faire la distinction par µRaman-S entre une phase de chukanovite néoformée et une phase de chukanovite déjà présente (ancienne) après remise en corrosion [31]. Le remplissage des cellules s'effectue grâce au montage décrit dans le paragraphe suivant. La cellule pour irradiation contient 61 cm^3 de solution et la cellule hors irradiation en contient 22 cm^3.

II.2.4 Cellule d'irradiation

Les cellules d'irradiation, surtout celle utilisées pour des expériences de longues durées, sont souvent le sujet de contamination, entre autre par le carbone (dégradation de polymère). L'anoxie demande quant à elle une totale imperméabilité vis-à-vis de l'oxygène de l'air. Il a donc fallu réaliser des cellules d'irradiation étanches. De plus, les dimensions des cellules d'irradiation (hauteur et diamètre limités) ont amené des contraintes supplémentaires.

Cellule en verre borosilicaté

Le verre est un matériau de choix pour les cellules d'irradiation, en effet, il est inerte, transparent, permet donc le suivi visuel des échantillons et laisse passer les rayonnements gamma.

Des tubes RMN en verre borosilicaté (diamètre de 5 mm, longueur de 178 mm) à vannes clés en téflon de chez ELLIPSE servent de cellule d'irradiation pour les échantillons de court-terme (coupons de fer). Après mise en place des coupons et remplissage par la solution ad hoc sous atmosphère contrôlée en boîte à gants, ils ont été scellés par soudage au chalumeau. Cette opération de soudage (décrite dans le paragraphe suivant) est indispensable car elle permet d'éviter la présence de matériau polymérique (tête vissées) qui sont susceptibles de ne plus assurer l'étanchéité sous irradiation.

L'opération de soudage nécessite pour un scellage du verre sans contamination de l'air une dépression à l'intérieur du tube. Pour réaliser cette dépression, les tubes RMN contenant les échantillons sont au préalable congelés dans de l'azote liquide puis mis sous vide à l'aide d'une pompe à vide secondaire (valeur variant entre 10^{-3} mbar et 10^{-4}mbar). Une fois le vide effectué dans le ciel gazeux du tube, on vient sceller le tube avec un chalumeau à propylène. Le tube est laissé

revenir à la température ambiante après fermeture. La Figure 19 ci-dessous représente les étapes de l'opération de soudage

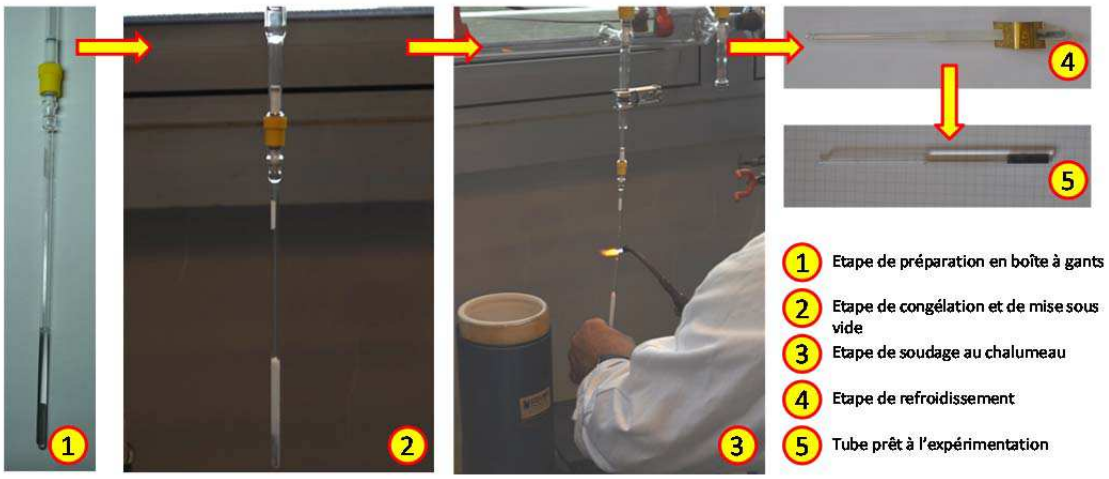


Figure 19: Opération de soudage des tubes RMN étape par étape

Cellule acier

Pour les échantillons de taille plus grande que le diamètre des tubes RMN (analogues archéologiques), des cellules en acier inoxydable ont été conçues et usinées (Figure 20). Elles sont constituées d'une bride CF35 dont l'épaisseur a été amincie à 0.8 mm et de deux tapes permettant la fermeture. La tape supérieure est munie de tuyaux avec vannes pour pouvoir réaliser la mise de remise en équilibre des échantillons en milieu carbonaté. Au moment de la fermeture, les tapes sont vissées sur la bride avec des joints de cuivre qui assurent l'étanchéité de la cellule.

Un porte échantillon fait en grille d'acier inoxydable de chez GOODFELLOW complète les cellules et maintient les échantillons au centre de la cellule. Une autre pastille en acier inoxydable est déposée au fond de la cellule de manière à récupérer les produits précipités en solution après expérience.

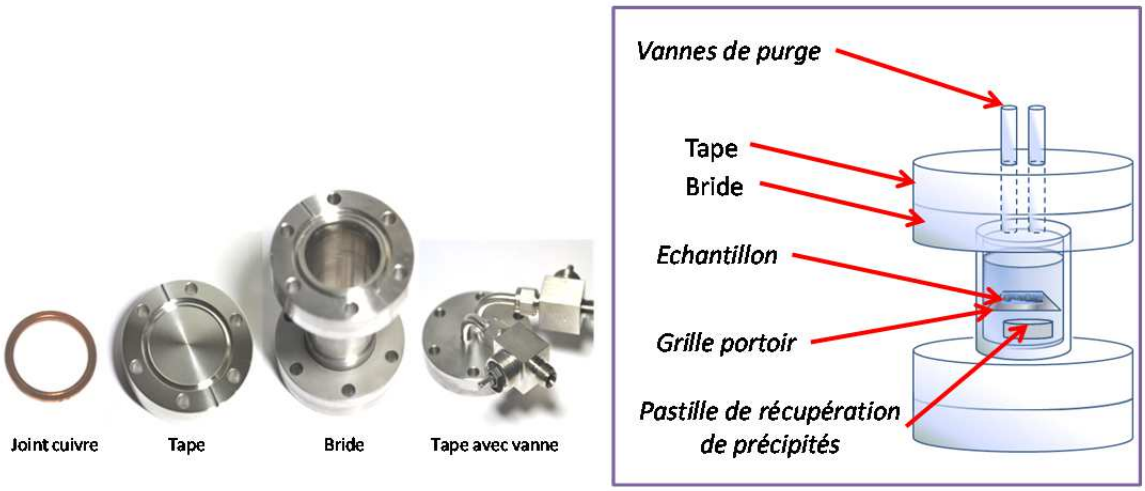


Figure 20: Composants et schéma de principe de la cellule d'irradiation pour les analogues archéologiques

Cellule sans irradiation

D'autres cellules ont été utilisées pour les expériences sans rayonnement. Elles sont constituées de deux coques en téflon qui viennent écraser lors de la fermeture un joint en caoutchouc viton préalablement graissé avec de la graisse à vide. Ces coques sont elles-mêmes enfermées entre un pot et une tape en inox qui sont vissés. La tape et la coque supérieure sont percées de manière à introduire des tuyaux en téflon qui permettent la purge sous gaz de la cellule (l'étanchéité autour des trous de la coque supérieure est assurée par de la pâte silicone). Le volume intérieur est de 22 cm^3.

Mise sous atmosphère contrôlée des cellules pour les expérimentations d'analogues archéologiques

Un montage en atmosphère contrôlée (Figure 21) a été mis en place pour remplir les cellules avec leurs solutions désaérées. Ce montage permet de faire dans un premier temps la purge de toute la tubulure et des cellules (2H) puis de faire l'eau carbonatée sous atmosphère contrôlée en transférant l'eau désaérée contenu dans un premier pot leParfait® modifié dans un second contenant le sel de carbonate (1H) avant enfin de transférer la solution vers les cellules contenant les échantillons.

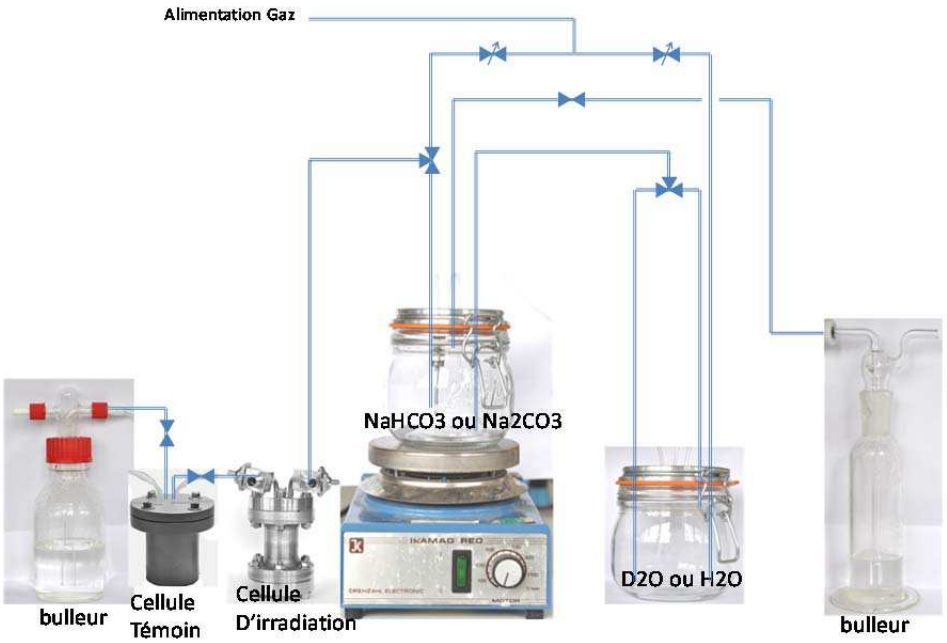


Figure 21: Schéma de principe du montage de remplissage des cellules en atmopshère contrôlée

II.3 Irradiation

II.3.1 Type de rayonnement et choix de dose

Le rayonnement gamma reste le rayonnement le plus représentatif des conditions d'irradiation des surconteneurs [2], c'est pourquoi nous avons consacré l'ensemble de nos études à ce type de rayonnement.
Nous avons choisi des débits de dose élevés : 0,3 $kGy.h^{-1}$ et 1 $kGy.h^{-1}$ comparés au débit de dose du stockage final (1-10 $Gy.h^{-1}$) Ces débits de dose vous nous permettre de comparer quatre ordres de grandeurs de dose cumulées (1 à 10^3 kGy). Le Tableau 12 permet de convertir les ordres de grandeurs des doses cumulées utilisées en année de stockage par extrapolation.

Tableau 12: Extrapolation des ordres de grandeur des doses cumulées utilisés en équivalent en années de stockage

	Equivalent en années de stockage	
Dose cumulée(kGy)	max	min
8	0.9	0.1
38	4.3	0.4
302	34.5	3.4
395	45.1	4.5
697	79.6	8.0
830	94.7	9.5
1088	124.2	12.4
1918	218.9	21.9

II.3.2 Cellule d'irradiation IRMA

La chambre d'irradiation IRMA (IRradiation MAtériaux) situé à l'IRSN a été utilisée pour réaliser les irradiations à différents débits de dose sur des longues périodes pour obtenir des doses cumulées élevées. Les irradiations gamma sont produites avec des sources de ^{60}Co qui permettent d'obtenir des débits de dose allant de 5 $\mu Gy.h^{-1}$ à 15$kGy.h^{-1}$ en fonction du positionnement de l'échantillon et de sa distance par rapport à la source. A l'aide d'un porte échantillon adapté, nous avons choisi d'irradier nos échantillons à 10 et 20cm de la source (Figure 22), ce qui correspond à des débits de dose respectivement de 0,9-1 $kGy.h^{-1}$ et 0,3-0,4 $kGy.h^{-1}$ sur la durée de notre étude. Les mesures expérimentales des débits de doses sont illustrées par la Figure 23. La température est contrôlée. Un suivi de température à l'extérieur de la chambre d'irradiation est également réalisé (Figure 24).

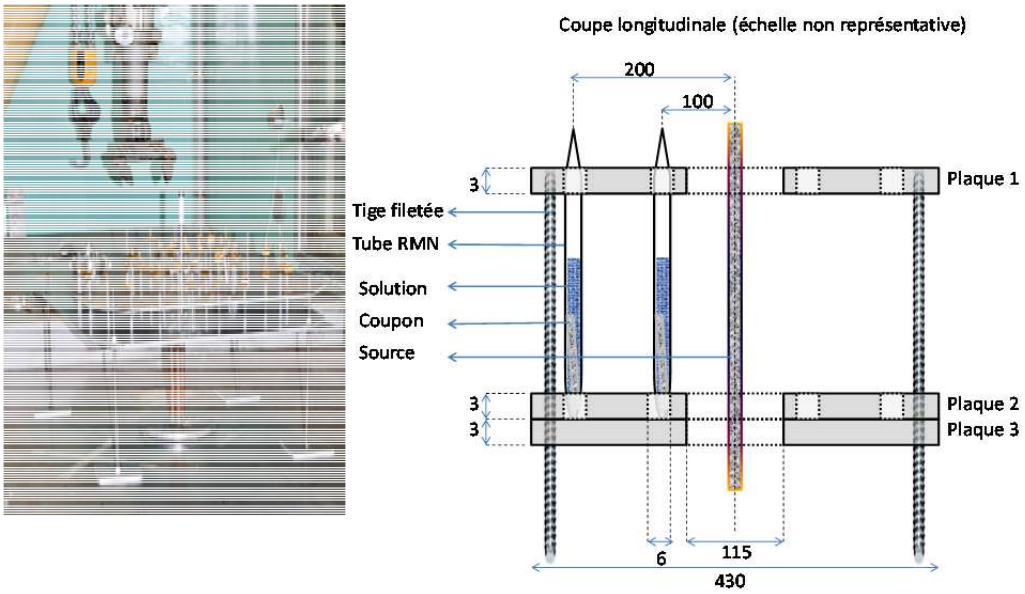


Figure 22: porte échantillons utilisé dans IRMA et schéma de principe

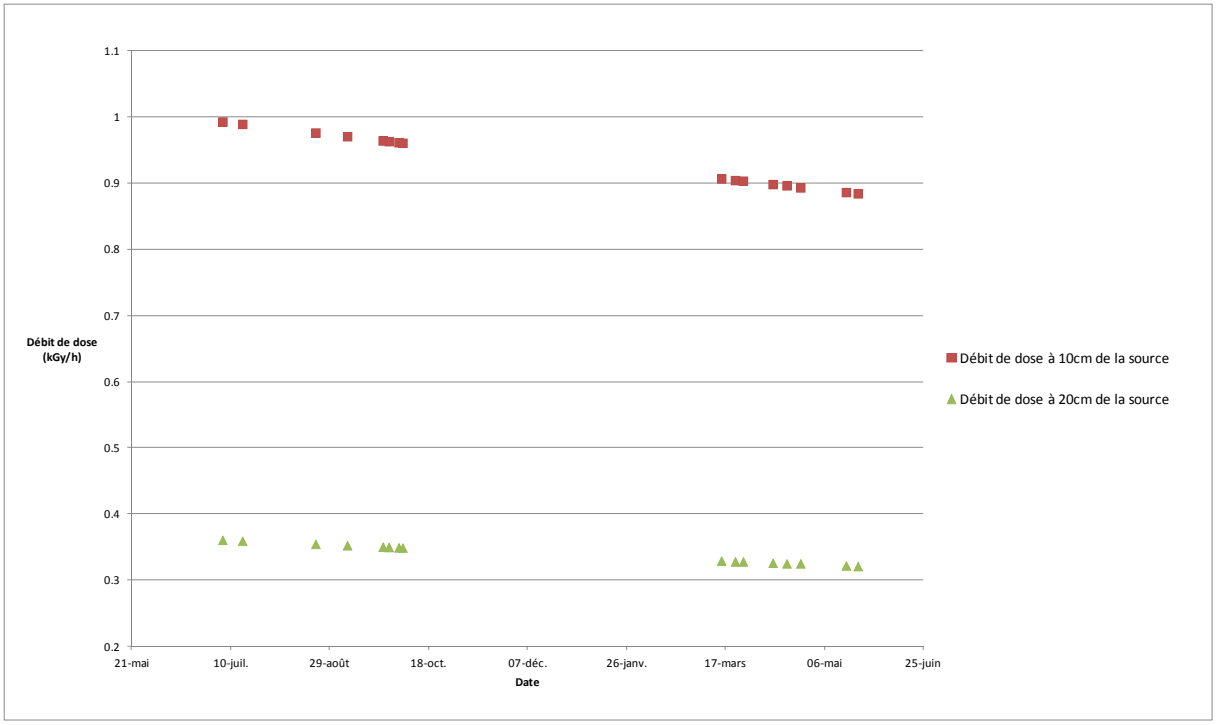


Figure 23: Suivi des débits de dose à 10 et 20cm de la source pour les durées d'études

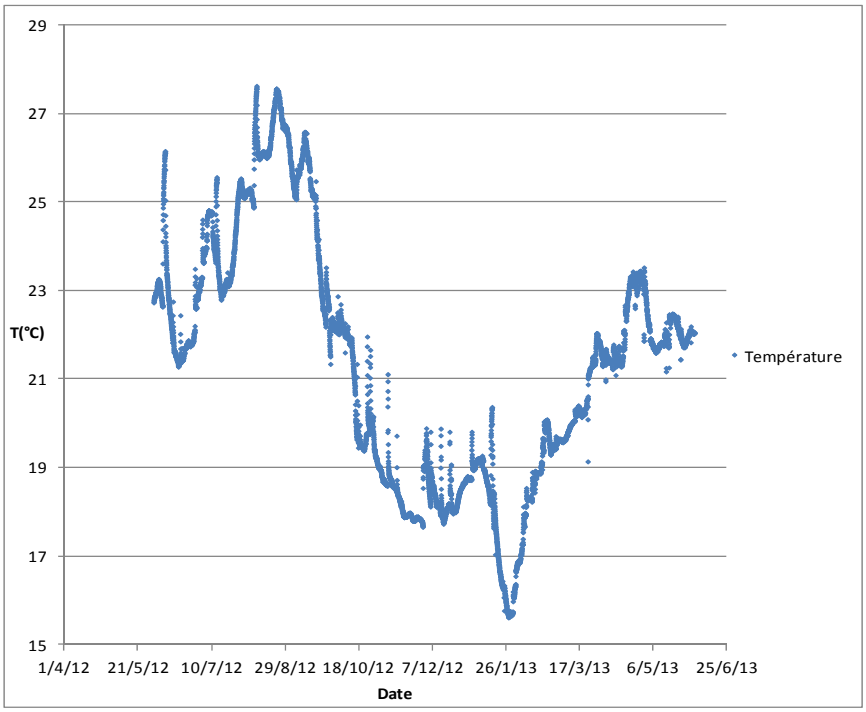


Figure 24: suivi de la température à l'extérieur de la chambre d'irradiation IRMA pour la durée de l'étude (capteur "Est" de la cellule)

II.3.3 Gammacell

Afin de mener à bien les irradiations de courtes durées (dose cumulées faibles), un irradiateur émettant des rayonnements γ (appelé Gammacell, Figure 25) a été utilisé. Les photons émis par cette source de ^{134}Cs possède une énergie de 660keV et permet de disposer d'un débit de dose au centre de l'irradiateur de 0.3kGy.h-1. La Figure 26 représente le débit de dose central mesuré sur la durée du travail et décroissant en fonction du temps. L'irradiateur dispose d'un porte échantillon rotatif

pour permettre une exposition aux rayonnements homogène. Cet irradiateur est situé dans une pièce climatisée à 22°C.



Figure 25: Gammacell

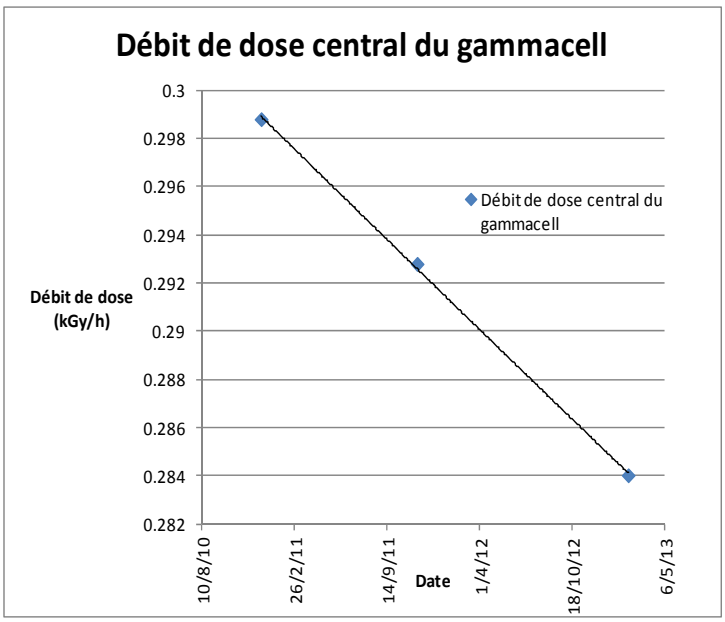


Figure 26: Débit de dose du Gammacell mesuré sur la durée de l'étude

II.4Techniques d'analyses

II.4.1 Analyses du solide

Maintien de l'anoxie, cellule d'anoxie et BAG

Afin de préserver au maximum les conditions d'anoxie lors des analyses, l'ensemble des opérations de préparation des échantillons (découpage et polissage) a été réalisé en boite à gant. Les opérations de transport sont réalisées dans des pots LeParfait® dont les couvercles ont été modifiés pour permettre une purge sous azote de l'atmosphère du pot.

Par ailleurs, des cellules d'analyse dédiées ont été utilisées pour les analyses elles même notamment en microscopie optique et analyses en spectrométrie Raman (Figure 27). Elles sont constituées de tape et d'un raccord pour le vide de type KF (taille NW40), d'une fenêtre en borosilicate BK7 d'épaisseur 1 mm de diamètre de 30 mm collée à la tape. Un joint torique et un collier de serrage complète permet la fermeture de la cellule en Boîte à Gants. A l'intérieur de la cellule, un porte échantillon en mousse aide à plaquer l'échantillon contre la fenêtre en borosilicate lors de la fermeture.



Figure 27: Cellule d'analyse à atmosphère contrôlée

La microscopie optique

La microscopie optique (MO) nous permet d'évaluer la morphologie (agencement des produits de corrosion, porosités et fissures, tailles, etc.) des couches de produits de corrosion aux échelles du cm à quelques µm. Cette technique servira notamment pour les études de coupes transverses des analogues archéologiques et pour l'état de surface des échantillons de coupons de fer.

Le microscope utilisé (Olympus BX51) est pourvu de cinq objectifs (x5, x10, x20, x50 et x100) et couplé à une caméra et d'un système d'acquisition numérique.

La microscopie MEB-FEG-EDX

Le dispositif utilisé est un microscope électronique à balayage (MEB) muni d'un canon à émission de champ (FEG pour Field Emission Gun) de marque JEOL (JSM-7001F). La tension d'accélération utilisée pour nos observations se situe entre 10 et 15keV pour un courant qui si situe entre 6 et 8 nA pour permettre une résolution spatiale de l'ordre de quelques dizaines de nm^2.

Un détecteur de la marque SAMx de spectrométrie dispersive en énergie des rayons X (EDX) de type SDD (Silicon Drift Detector) est couplé au microscope. Il a une résolution de 65eV pour le pic $K_{\mapsto}$ du carbone et de 133eV pour le pic $K_{\mapsto}$ du manganèse. Par ailleurs, il est muni d'une fenêtre mince en polypropylène pour la détection des éléments de numéro atomique faible (jusqu'au carbone).
La focalisation du faisceau permet d'analyser environ $1\mu m^3$ d'un échantillon pour en connaître la composition élémentaire (profondeur de la poire d'interaction des électrons évaluée à quelques dizaines de nm pour l'imagerie en électrons secondaires).

Les échantillons sont collés sur un adhésif de graphite et sont fixés avec un adhésif en cuivre pour favoriser la conduction à leur surface. En effet, à fort grandissement, il est nécessaire que la surface de l'échantillon soit conductrice pour éviter les effets de charges.

La spectroscopie micro-Raman

La spectroscopie Raman (Raman-S) est une technique d'analyse structurale : elle permet de reconnaitre une espèce chimique grâce à l'identification des modes de vibrations des liaisons des groupes d'atomes constituants celle-ci.

L'appareil utilisé est de la marque Renishaw (In Via Reflex) et est couplé à un microscope optique Leica muni de cinq objectifs (×5, ×20, ×50, ×50 longue distance et ×100) qui permet au laser de se focaliser sur un spot d'un diamètre de 1µm^2 pour analyser un volume restreint (jusqu'à un minimum de quelques µm^3) de l'échantillon.
Il est équipé d'un filtre Edge et de deux détecteurs au choix de l'utilisateur (Streamline© et CCD). Le laser Nd : YAG utilisé émet à 532nm (vert) et sa puissance d'utilisation pour les produits de corrosion du fer s'effectue en dessous de 80µW (puissance modulée par un jeu de filtres de densité optique).
Il possède un réseau à 2400 traits qui permet une résolution spectrale de 2cm^{-1}.

Les calibrations en énergie sont effectuées sur le pic situé à 520,5cm-1 d'un cristal de silicium. L'acquisition et le traitement des spectres s'effectuent avec le logiciel Wire. Les durées d'analyses sont variables (0-10min) selon les composés étudiés.
Les spectres expérimentaux sont identifiés grâce aux bases de données (RRUFF pour les phases cristallines, SDBS pour les espèces organiques), aux données de la littérature [30] ou à des spectres obtenus sur des phases de références synthétisées au laboratoire (vérifiées en DRX).

Pour les coupons métalliques court-terme et les analogues archéologiques, des analyses ponctuelles sont effectuées pour identifier les phases constitutives de la couche de produits de corrosion.
Pour les échantillons archéologiques, il a également été effectué des acquisitions en mode cartographie pour déterminer la distribution des phases cristalline d'une zone de la couche de produit de corrosion. L'analyse qualitative des données obtenues a été effectuée à l'aide du module de chimiométrie implémenté dans le logiciel Wire.

Mesures de la vitesse de corrosion par desquamation pour les échantillons à court-terme

Les vitesses moyennes de corrosion à l'issue des traitements ont été évaluées par perte de masse via desquamation. Son principe repose sur le suivi gravimétrique de dissolution de la couche de produits de corrosion durant des cycles d'attaques de solution acide de réactif de Clark [23].

Après la préparation des coupons (découpe, polissage, nettoyage et séchage) et avant mise en corrosion, les coupons sont pesés à l'aide d'une balance de précision 1mg afin de relever la valeur de la masse initiale (m_i).
A l'issue du traitement de corrosion, les échantillons sont à nouveau pesés après être passés 5 minutes dans un bécher contenant de l'acétone dans un bain à ultrasons. On obtient la première valeur de masse (appelée m_A).

Une fois m_A déterminée, l'échantillon est trempé dans 6mL de réactif de Clark, selon les durées suivantes : 1s(x2), 2s, 3s(x2), 10s, 40s et 60s. Après chaque trempage, l'échantillon est rincé dans un bécher d'eau distillé, puis dans un bécher d'acétone et enfin avec de l'acétone. L'échantillon est alors séché à l'air comprimé avant d'être pesé.

L'échantillon est pesé entre chaque bain, de manière à obtenir un suivi de la masse en fonction du temps des cycles de desquamation (Figure 28).

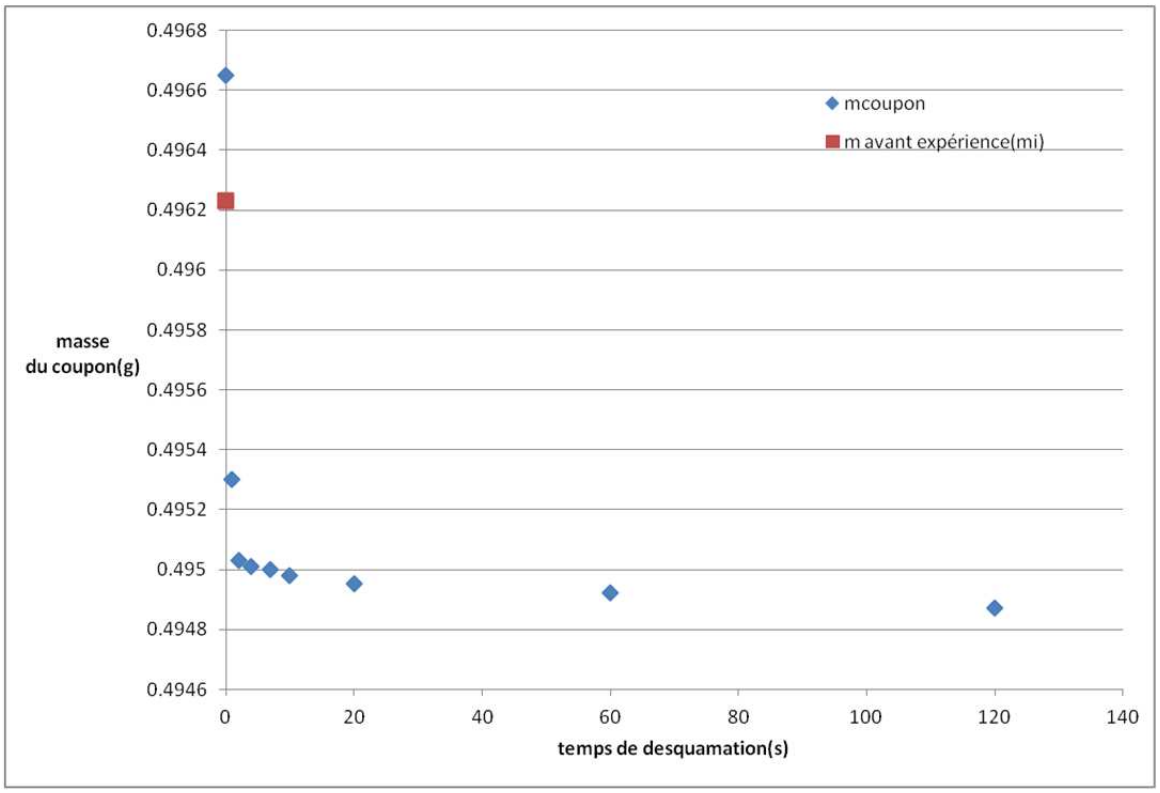


Figure 28: Exemple de données brutes de suivi de perte de masse par desquamation

Principe et détermination de vitesse de corrosion via la perte de masse

La solution acide utilisée est le réactif de Clark, elle permet d'éliminer les produits de corrosion en affectant le moins possible le métal de base. Cette solution, (solution d'acide chlorhydrique contenant $SnCl_2$ (50 g/dm^3) et Sb_2O_3 (20 g/dm^3)), permet de dissoudre de manière maitrisée en fonction du temps les couches de produits de corrosion en inhibant l'attaque acide du fer métal.

Une fois les données brutes de suivi de perte de masse entre les cycles de desquamation relevées et reportés sur un graphique, on obtient une courbe brisée que l'on va définir en deux segments suivant une relation linéaire (appelé vitesses de perte de masse V_1 et V_2) (Figure 29): [AB] correspondant àV_1 et [BC] correspondant àV_2. En extrapolant à t=0, on obtient le point D : la masse vraie du fer corrodé se situera entre yD et yB.

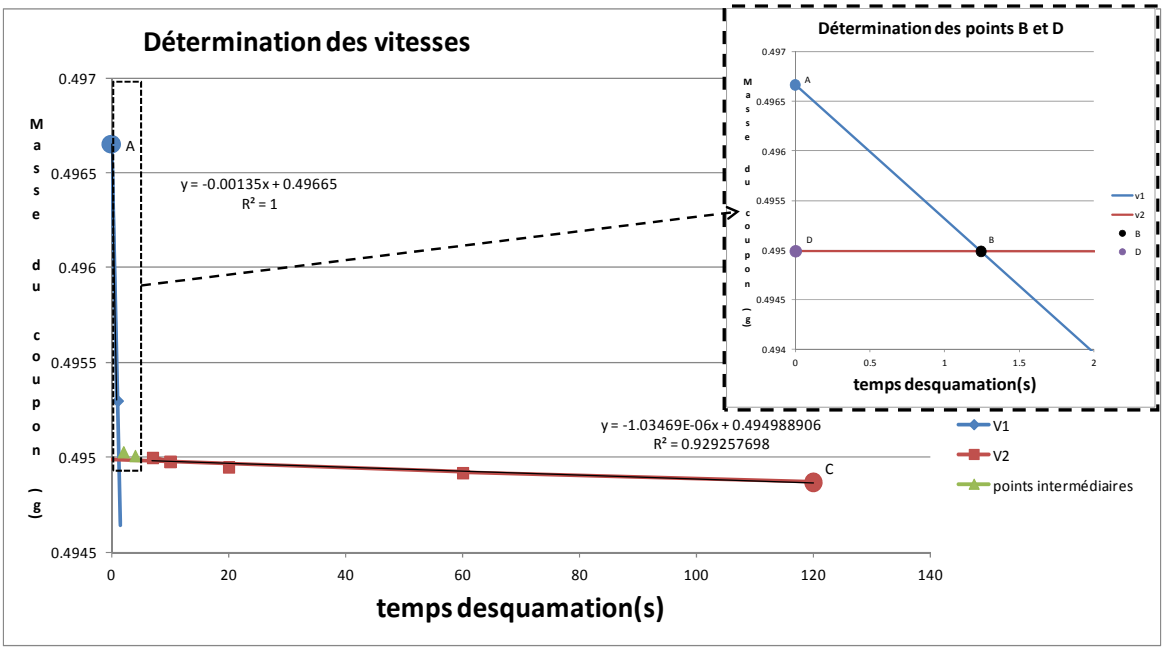


Figure 29: Détermination de V1 et de V2 et des points A, B, C et D

Une fois les points B et D obtenu, on calcule l'incertitude sur v1 et v2 à l'aide des écart-types sur la moyenne des mesures de prise de masse. Les droites v1min, v1max, v2min et v2max sont tracées : On définit les points E et F comme les intersections respectivement de V2min avec l'axe des ordonnées et avec v1max ; ainsi que les points G et H comme les intersections respectivement de V2max avec l'axe des ordonnées et avec v1max. On obtient le quadrilatère EFHG (Figure 30). La valeur maximale de la masse vraie du coupon est donné par yE ; la valeur minimale soit par yG (si v2max est supérieure à 0) soit par yH (si v2max est inférieure à 0).

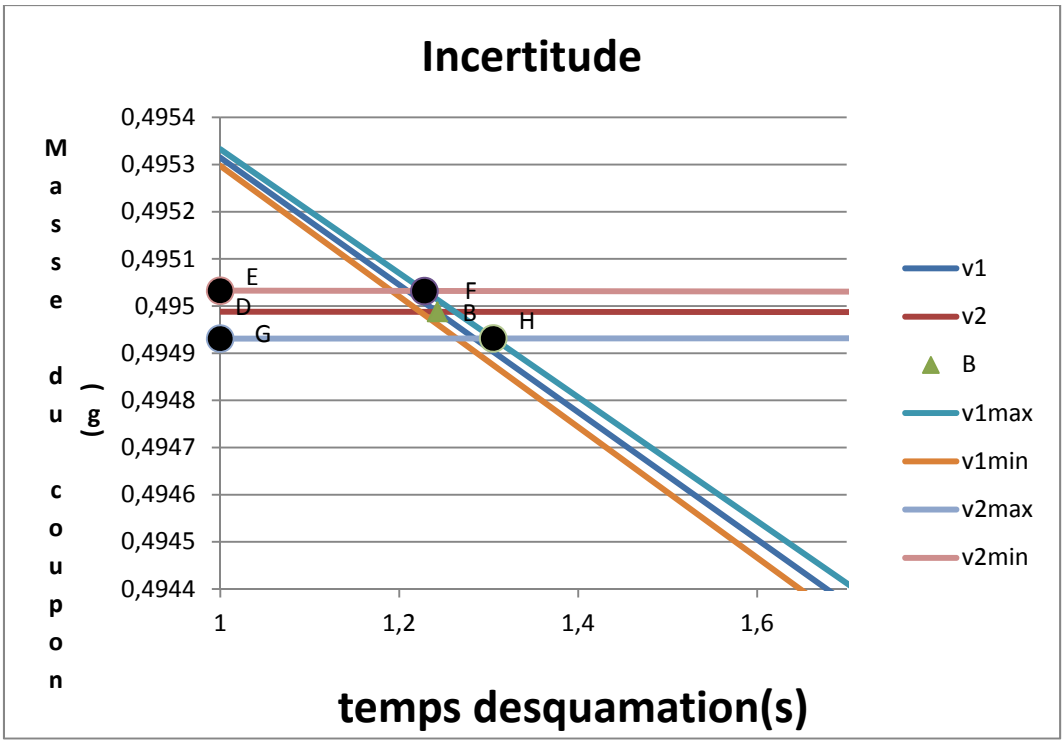


Figure 30: Détermination des points EFGH

La valeur de la masse vraie du coupon (m_x) est donnée par la formule suivante :

$$m_x = (yEF_{max} + yGH_{min})/2$$

On peut alors évaluer la perte de masse du coupon suivant la formule suivante :

$$\Delta m = m_i - m_x$$

La vitesse de corrosion est déduite de cette perte de masse suivant la formule :

$$vcorr(\mu m.an^{-1}) = 3650 * \frac{\Delta m(mg)}{d(g.cm^{-3}) * S(cm^2) * t(j)}$$

Avec d représentant la densité du fer, S la surface du coupon et t le temps d'expérimentation.

L'erreur sur la vitesse de corrosion déterminée est composée de l'erreur sur la mesure (calculée à partir de l'écart-type des 10 mesures de prise de masse), de l'erreur liée à la précision de la balance (0,1 mg) et de l'erreur sur la surface du coupon estimé à 2,6 % de la surface, les coupons n'étant pas des pavés réguliers (moyenné sur la mesure au pied à coulisse de trois échantillons).

II.4.2 Analyses de solution

Mesure pH

La mesure du pH est un paramètre fondamental pour évaluer la stabilité des espèces solides et la forme des espèces présentes en solution. C'est un paramètre indispensable pour les simulations.

Toutes nos mesures pH pour les échantillons de court-terme ont été effectuées en boîte à gants, pour les échantillons de long-terme, les pH des solutions initiales ont été mesurés immédiatement après remplissage des cellules, ceux des solutions finales ont été mesurées en boîte à gant.

Nous avons utilisé deux électrodes pH pour nos mesures : une de chez IQ-scientific et une électrode de chez Metrohm, cette dernière est une électrode micro et nous a permis de mesurer le pH directement dans les tubes RMN juste après leur ouverture. Par ailleurs, nous avons vérifié nos mesures pH avec du papier pH de chez VWR (précision 0,5).

Commentaire sur la mesure pH de l'eau purifié

La mesure du pH d'eau purifié avec une électrode est difficile car celle-ci n'est pas stable (solution non tamponnée), notamment quand l'atmosphère évolue vite (Boîte à Gants). Il est préférable d'utiliser un papier pH (mesure chimique) pour mesurer le pH d'une telle solution. Tous les résultats de mesures de pH d'eau pure seront donc ceux mesurés par du papier pH. Concernant l'eau deutérée, il existe également un biais dans la mesure des eaux deutérées : on parlera alors de mesure de pD [119-120].

Analyses COT-CIT

Le Carbone Inorganique Total (CIT) permet d'évaluer l'alcalinité d'une solution. Dans notre étude, il est comparé au Carbone Organique Total (COT) pour évaluer le bilan molaire du carbone présent

dans nos solutions ainsi que l'électroneutralité. Ces analyses ont été sous-traitées au Service Central d'Analyses. La méthode du dosage n'est pas détaillée ici.

Analyses Fe_{tot} et Na_{tot}

De manière à vérifier l'électroneutralité, nous avons évalué la teneur des cations (uniquement Fe^{2+}, Fe^{3+} et Na^{+}) présents en solutions. De plus, le dosage du fer nous a permis d'estimer la proportion de fer dissous en solution avec et sans présence de rayonnement. Ces analyses ont été sous-traitées au Service Central d'Analyses. La méthode du dosage n'est pas détaillée ici.

Analyse d'acides organiques à chaines courtes

Comme nous avions une forte présomption de présence d'espèces organiques en solution, nous avons par ailleurs réalisé l'analyse par chromatographie ionique des acides carboxyliques à chaîne courtes les plus courants : acide formique(HCOOH), acide acétique(CH_3COOH), acide oxalique (HOOC-COOH), acide glutarique (HOOC-$(CH_2)_3$-COOH) et acide adipique HOOC-$(CH_2)_4$-COOH. Ces analyses ont été réalisées au LRMO, la méthode de dosage ne sera pas détaillée plus avant. Cependant on peut retrouver les principes de cette méthode dans différents rapports CEA[121].

II.4.3 Analyse de gaz

De manière à évaluer d'une part la concordance de nos mesures de vitesses de corrosion par le dosage du dihydrogène créé et d'autre part l'identification et la quantification des gaz radiolytiques, des analyses par chromatographie en phase gazeuses couplé à la spectroscopie de masse ont été effectuées au LRMO. La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les constituants d'un mélange et la spectrométrie de masse associée permet d'obtenir le spectre de masse de chacun des constituants et bien souvent de les identifier. L'appareillage est un modèle MAT 271 de Thermo Electron Corporation. Ces analyses nous permettront notamment d'évaluer la quantité de dihydrogène produit avec et sans irradiation ainsi que la composition de la phase gazeuse de nos échantillons. Le dispositif et la méthode ne sont pas détaillés ici d'avantage.

III. Simulations de la cinétique des réactions chimiques avec et sans irradiation

La radiolyse de l'eau va initier de nombreuses réactions chimiques impliquant des espèces ayant des durées de vie très variables. A travers un jeu de constantes de vitesses associées au système d'équations chimiques, il est possible de prédire, notamment sur le long-terme, les concentrations finales des espèces stables en solution pendant et après irradiation. Des logiciels de simulation tels que FACSIMILE©, MAKSIMA-CHEMIST© ou encore CHEMSIMUL© se sont particulièrement développés ces dernières décennies [6, 41, 80] pour répondre à ce besoin de prédictions.

Les travaux d'étude des constantes cinétiques de réactions sous irradiation se focalisent souvent sur une seule réaction ou un petit groupe de réactions. La base de données NIST en regroupe une partie et propose des constantes de réaction en fonction des conditions expérimentales, laissant l'utilisateur choisir celle qui lui convient le mieux.

Notre choix s'est porté sur le logiciel CHEMSIMUL©. Ce logiciel permet de simuler la cinétique d'un ensemble équilibré d'espèces données avec ou sans rayonnement dans une durée d'expérience et de simulation défini. Les variables sur lesquels l'utilisateur peut intervenir sont : le temps de simulation, le temps d'irradiation, la dose cumulée, le débit de dose, les rendements primaires, les

concentrations initiales en solution, la température, les constantes de vitesse ou et les énergies d'activation. La Figure 31 est un exemple de simulation que l'on peut obtenir de ce logiciel, ici la distribution des espèces de fer (III) en solution suivant la durée d'irradiation est simulée.

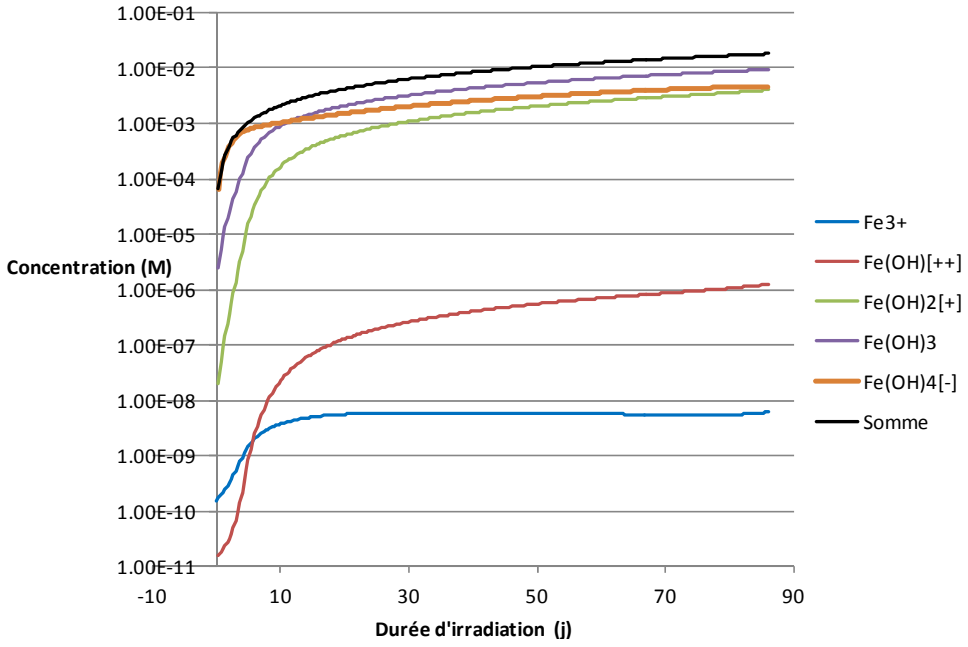


Figure 31: Exemple de simulation CHEMSIMUL: distribution des différentes espèces aqueuses de fer (III) suivant la durée d'irradiation (conditions non précisées)

Chapitre 3 : Approche Analytique. Echantillons « court-terme » de coupons de fer

Chapitre.III Approche analytique. Echantillons « court-terme » de coupon de fer

Dans ce chapitre, la caractérisation des échantillons de court-terme sera décrite. Dans un premier temps, les couches de produits de corrosion formées à la surface des coupons de fer seront examinées, ainsi que les vitesses de corrosions obtenues pour chacun des traitements.

Dans un second temps, les analyses de chimie des solutions des échantillons seront détaillées ; avant de présenter les résultats obtenus dans la phase gaz.

III.1 Nature des produits de corrosion

III.1.1 Solution sans carbonates

La Figure 32 illustre l'aspect macroscopique de l'ensemble des échantillons en fonction de la dose cumulée et du temps de traitement. Il n'est pas possible de distinguer à l'œil nu de produit de corrosion sur les échantillons non-irradiés. Pour la plupart des échantillons irradiés, aucun produits de corrosion n'est également visible, la Figure 33 montre un échantillon non irradié et irradié pour les durées d'expériences la plus courte et la plus longue ; on n'observe pas de différences visible à l'œil nu entre les coupons. Dans tous les tubes, qu'ils aient été irradiés ou non, des bulles de gaz dont certaines sont de taille millimétrique sont visibles à la surface des coupons ou dans la solution (Figure 34). En revanche les échantillons irradiés à 38 kGy et 830 kGy, quant à eux, présentent des aspects très variables en fonction des tubes.

A 38 kGy, pour deux échantillons sur trois irradiés dans les mêmes conditions, des fines particules noires sont présentes au fond des tubes (Figure 35). Ces particules peuvent correspondre soit à un précipité, soit à un produit de corrosion non adhérent à la surface du coupon.

A 830 kGy, les solutions contenant les échantillons se sont transformées en émulsion avec la partie gazeuse des tubes, donnant lieu à des produits de corrosion hétérogènes. Les solutions ont pris une teinte orange au contact des coupons et ont donné lieu à une émulsion jaunâtre au niveau de l'ancienne interface liquide-gaz. De plus, une partie de la solution s'est retrouvé séparée du coupon par une phase gazeuse (Figure 36). Ces tubes étaient sous pression à l'ouverture. Leur état est clairement dû aux dégagements gazeux engendrés par l'expérience et au confinement.

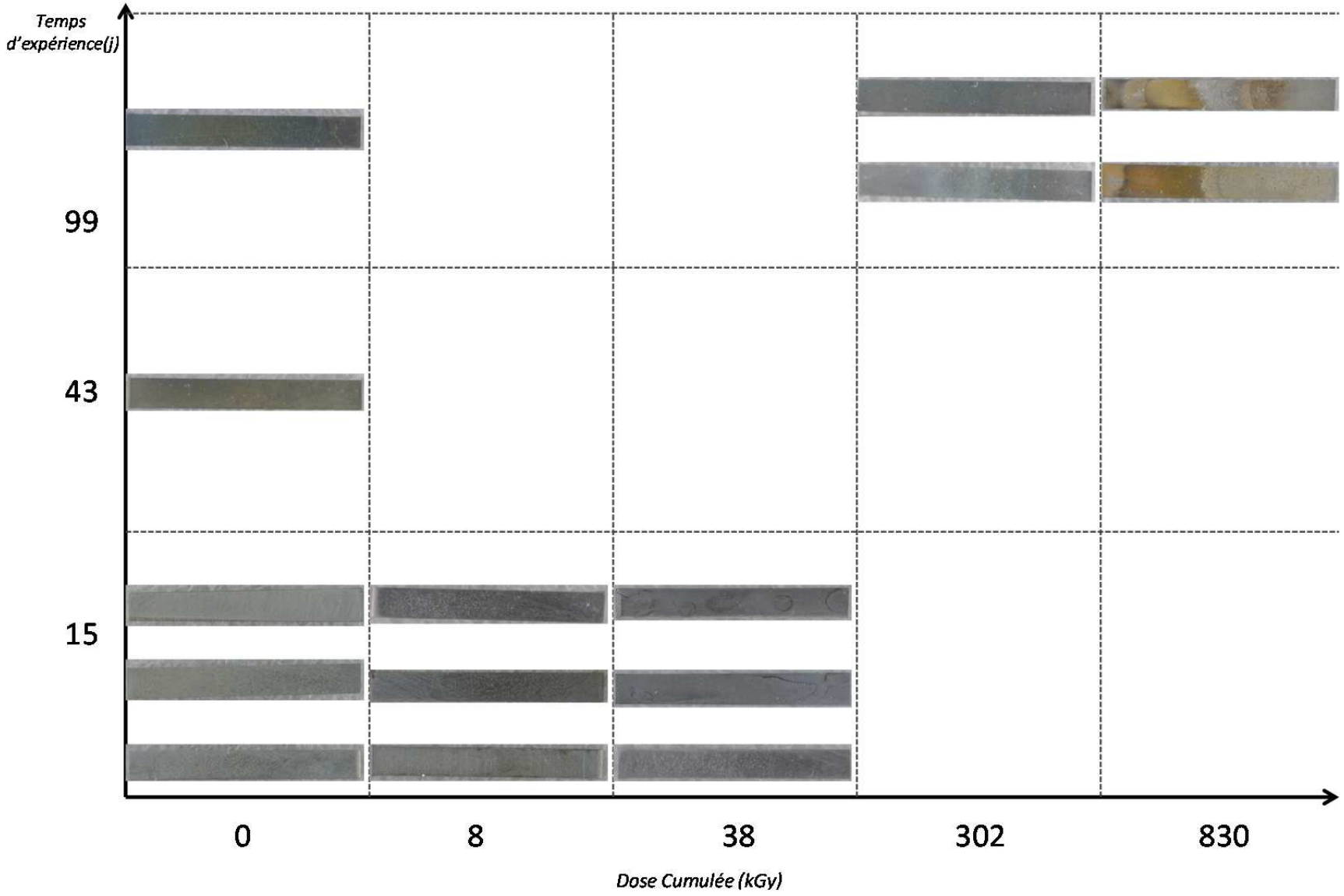


Figure 32: Photographies des échantillons expérimentés en milieu d'eau pure en fonction de la dose cumulée et du temps d'expérience

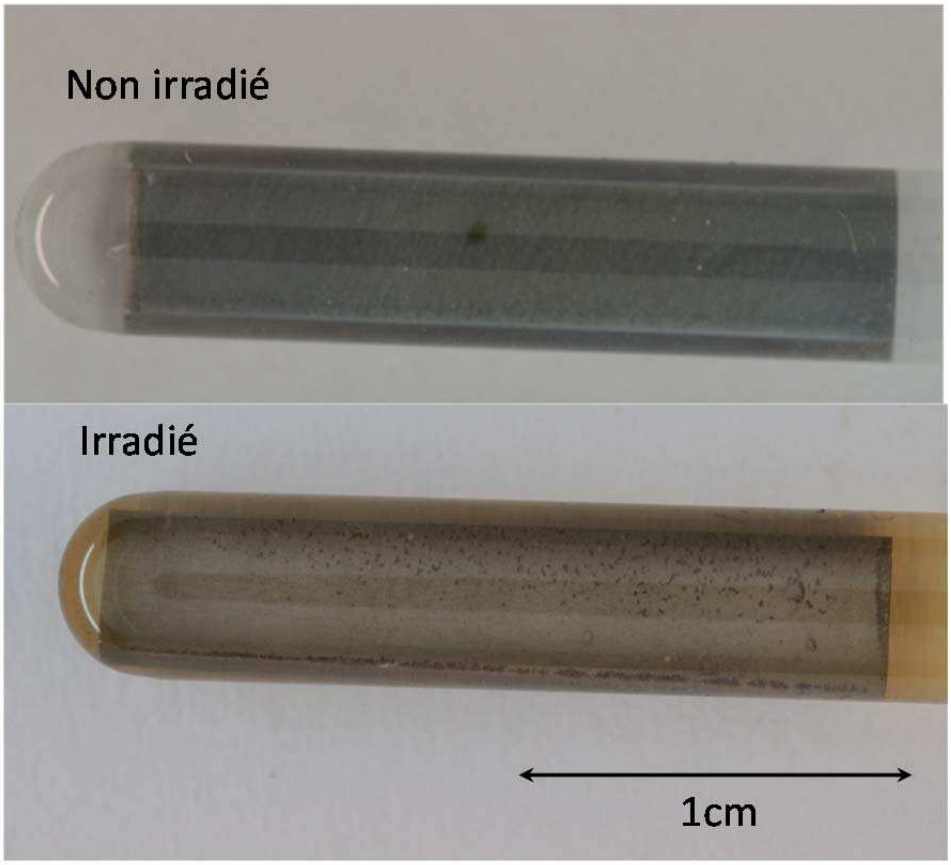


Figure 33: Photographies macroscopiques de l'échantillon B5 (0 kGy, 99 j) et B13 (302 kGy, 99 j) (verre jauni par l'irradiation) dans leurs tubes d'expérimentation

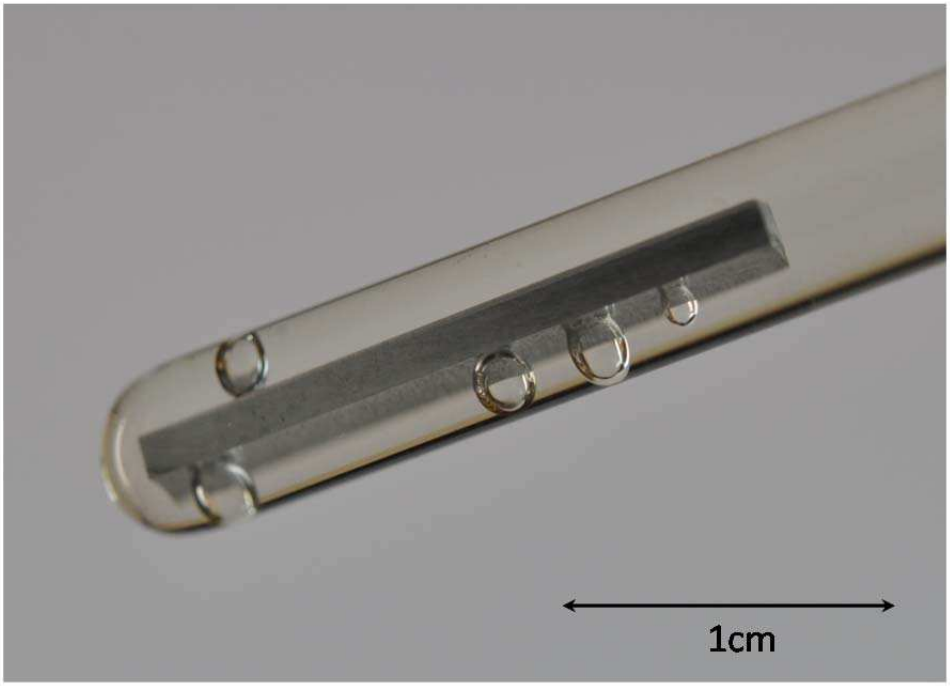


Figure 34: Photographie macroscopique des bulles à la surface de l'échantillon B8 (8 kGy, 16 j)

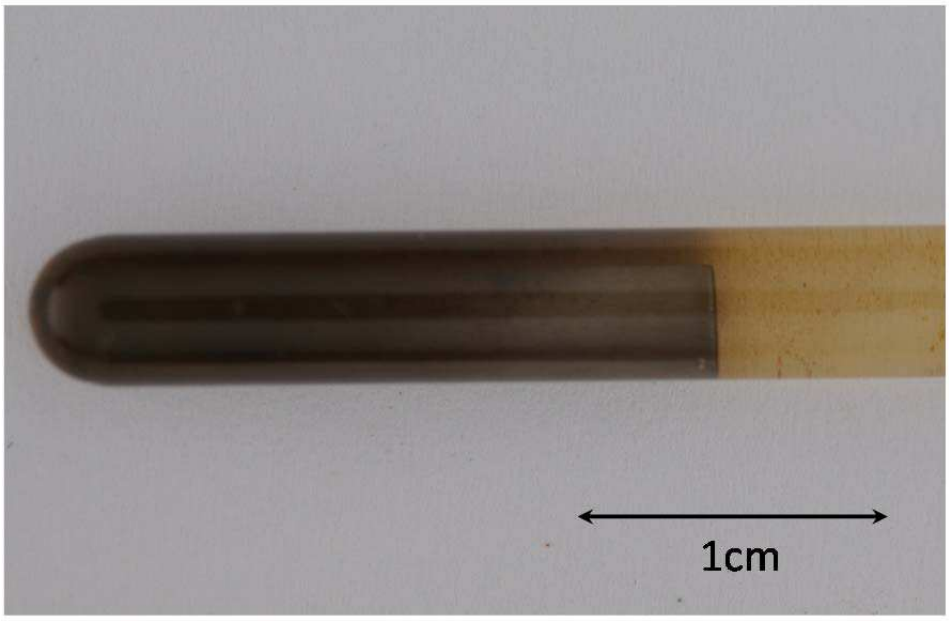


Figure 35: Photographie macroscopique des particules en solutions de l'échantillon B10 (38 kGy, 14 j)

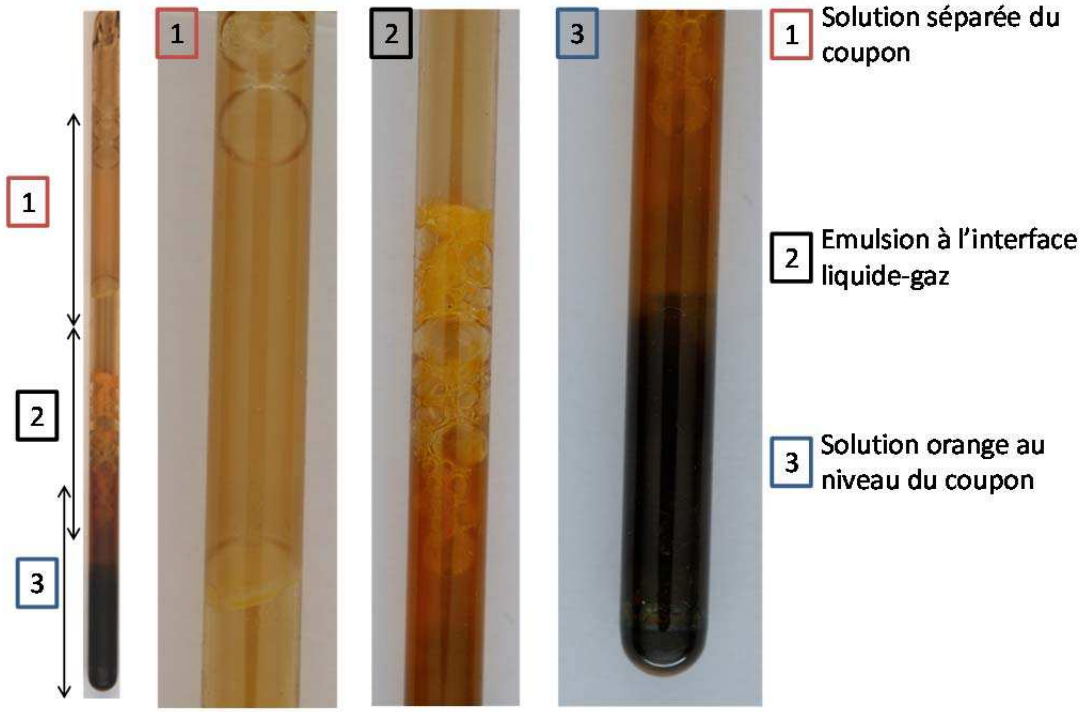


Figure 36: Photographies détaillées de l'échantillon B15 (830 kGy, 99 j)

L'observation en microscopie optique (avec un grossissement maximal de x10 à cause de l'épaisseur de la cellule d'atmosphère contrôlée) ne permet pas de distinguer des produits de corrosion sur les échantillons non irradiés, de même que sur les échantillons irradiés entre 8 et 302 kGy pour 15 à 99 jours de temps d'expérience (Figure 37).

Les échantillons irradiés à 830 kGy présentent, quant à eux, des produits de corrosion d'aspect très hétérogènes (allant du noir à l'orange) (Figure 38).

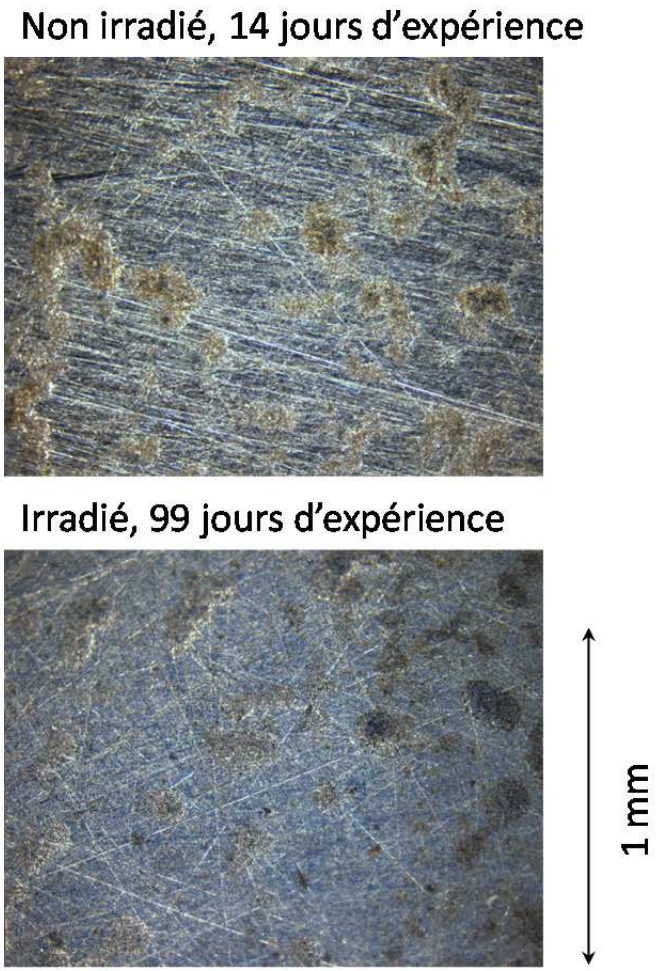


Figure 37: Microscopies optiques (X10) des échantillons B2 (0 kGy, 14 j) et B12 (302 kGy, 99 j)

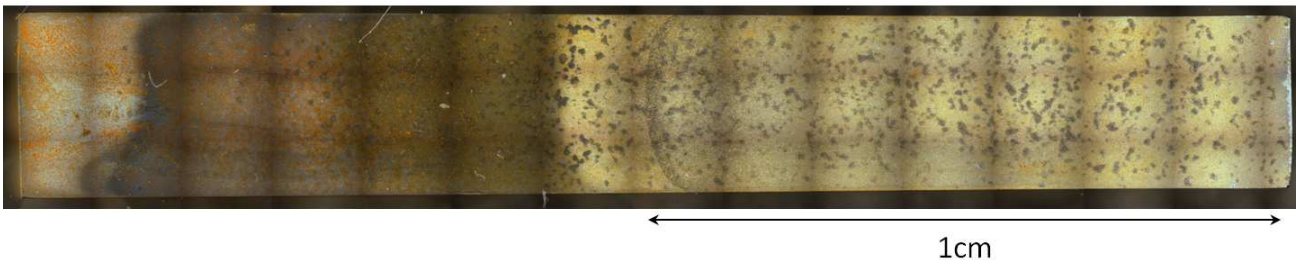


Figure 38:Microscopie optique (X10) de l'échantillon B16 (830 kGy pour 99 j d'expérimentation)

De même que pour les observations par microscopie optique et jusqu'à un grossissement de x1000 au MEB-FEG, aucune couche de corrosion n'est visible pour les échantillons non irradiés ainsi que pour les échantillons irradiés jusqu'à 302 kGy et 99 jours d'expérimentation.

A plus fort grossissement (x10000), on distingue des cristaux d'environ 10 nm dont la quantité augmente avec le temps d'expérimentation (Figure 39). Au bout de 99 jours de traitement (irradié et non irradié), ces cristaux forment une couche uniforme. L'analyse EDX (Figure 40) réalisée sur cette couche indique la présence de fer et d'oxygène (non quantifiable car la couche n'est pas assez

épaisse et le métal substrat fausse la quantification) ce qui suggère la présence d'une couche d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde de fer. Sur certaines analyses EDX, la présence de silicium peut-être observée (teneur atomique de quelques pourcents), ce qui est attribué à une contamination lors du polissage de préparation des coupons. Cet élément ne sera donc pas considéré lors des quantifications d'analyses EDX.

Sur les échantillons B9 et B10 (38 kGy) des cristaux de la taille de l'ordre de la centaine de nanomètres sont présents. Ils se regroupent par amas et ont été repérés au niveau des particules noires (Figure 41). L'analyse EDX montre bien la présence de fer et d'oxygène seules ce qui laisse présager un oxyde ou un oxyhydroxyde de fer (Figure 42). D'autres cristaux du même type ont été observés sur les échantillons irradiés à 830 kGy.

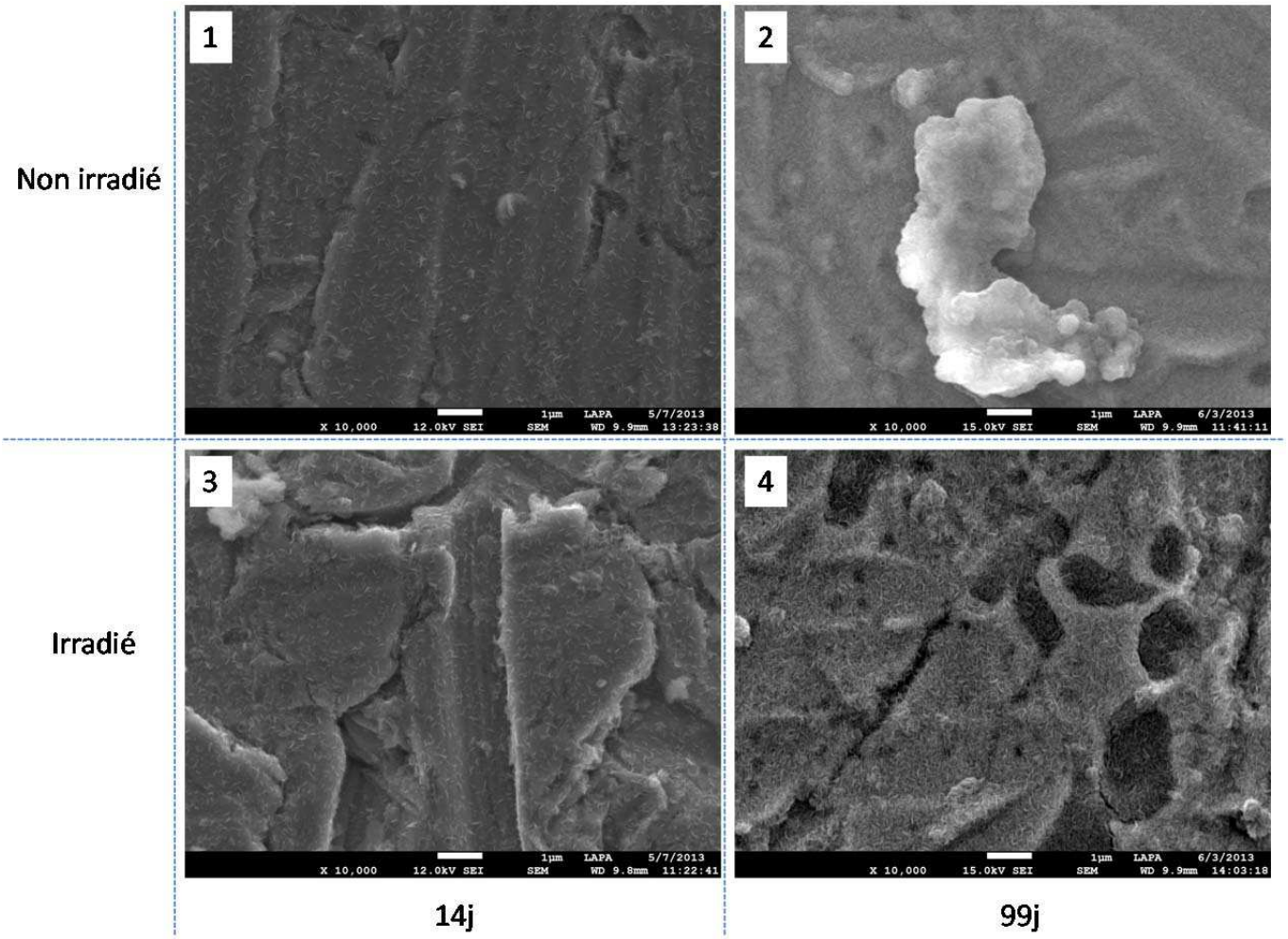
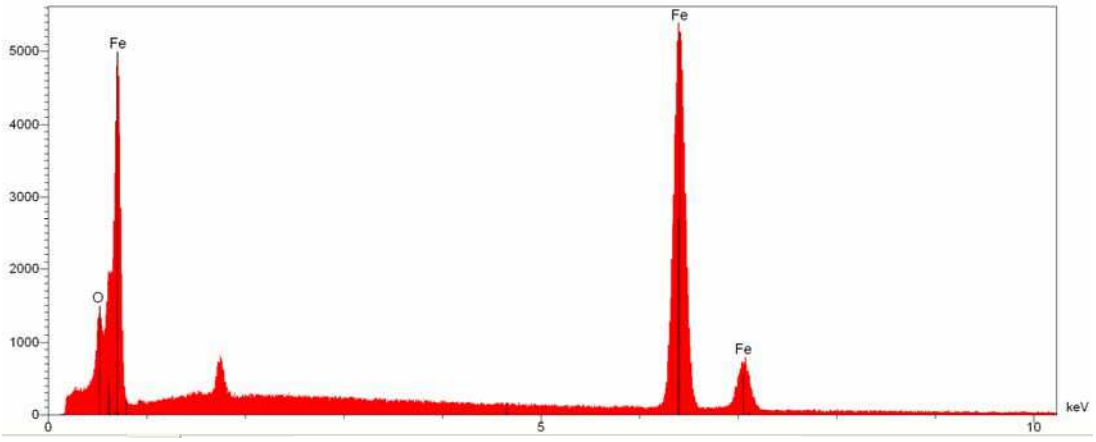


Figure 39:Clichés MEB-FEG à grossissement x1000 des échantillons B2 (0 kGy, 14 j) (cliché 1), B5 (0 kGy, 99 j) (cliché 2), B7 (8 kGy, 14 j) (cliché 3) et B13 (302 kGy, 99 j) (cliché 4)



Element	P%	A%
O	3.4	11.0
Fe	96.6	89.0
Somme	100	100

Figure 40: Analyse pointés EDX réalisée sur la couche de produits de corrosion de l'échantillon B13 (302 kGy, 99 j)

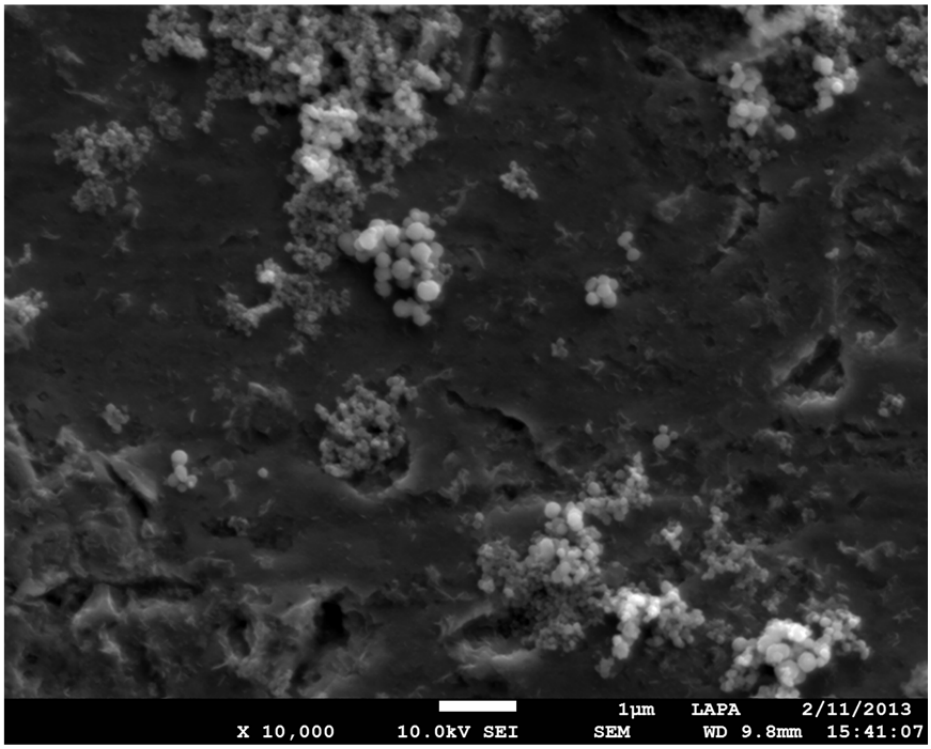
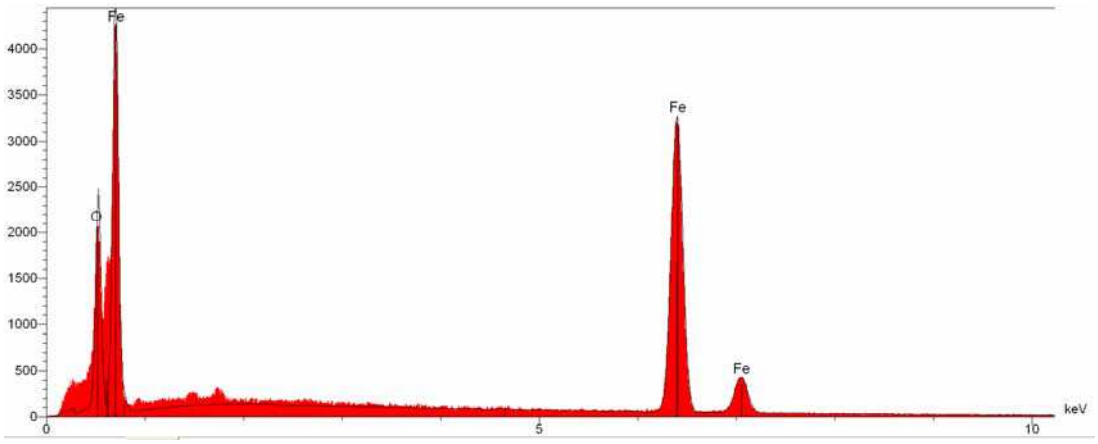


Figure 41: Clichés MEB-FEG des particules détectées à la surface des échantillons B10 (38 kGy, 14 j)



Element	P%	A%
O	11.9	32.1
Fe	88.1	67.9
Somme	100	100

Figure 42: Analyse EDX réalisée sur une particule détectée sur l'échantillon B10 (38 kGy, 14 j)

Sur la plupart des échantillons, les analyses par µRaman-S n'ont pas permis de détecter des produits de corrosion. Seuls les échantillons B9, B10, B14 et B15 ont permis d'obtenir des spectres exploitables de produits de corrosion du fer. Les spectres Raman obtenus sur les particules noires repérées sur les échantillons B9 et B10 (38 kGy, 14 j) présentent un pic principal à 672 cm^{-1} ainsi qu'un pic faible à 550cm^{-1} caractéristiques des vibrations de liaisons de la phase cristalline de magnétite (Figure 43).

Sur l'échantillon B14 (830 kGy), les spectres Raman obtenus présentent un faible pic à 672 cm^{-1}, traduisant la présence de magnétite (Figure 44). Cependant, pour l'échantillon B15 qui a les mêmes conditions expérimentales, seul un pic à 247 cm^{-1} est présent sur les spectres obtenus, il correspond au pic principal de la lépidocrocite (Figure 45) mais le signal est masqué par un fond de fluorescence intense.

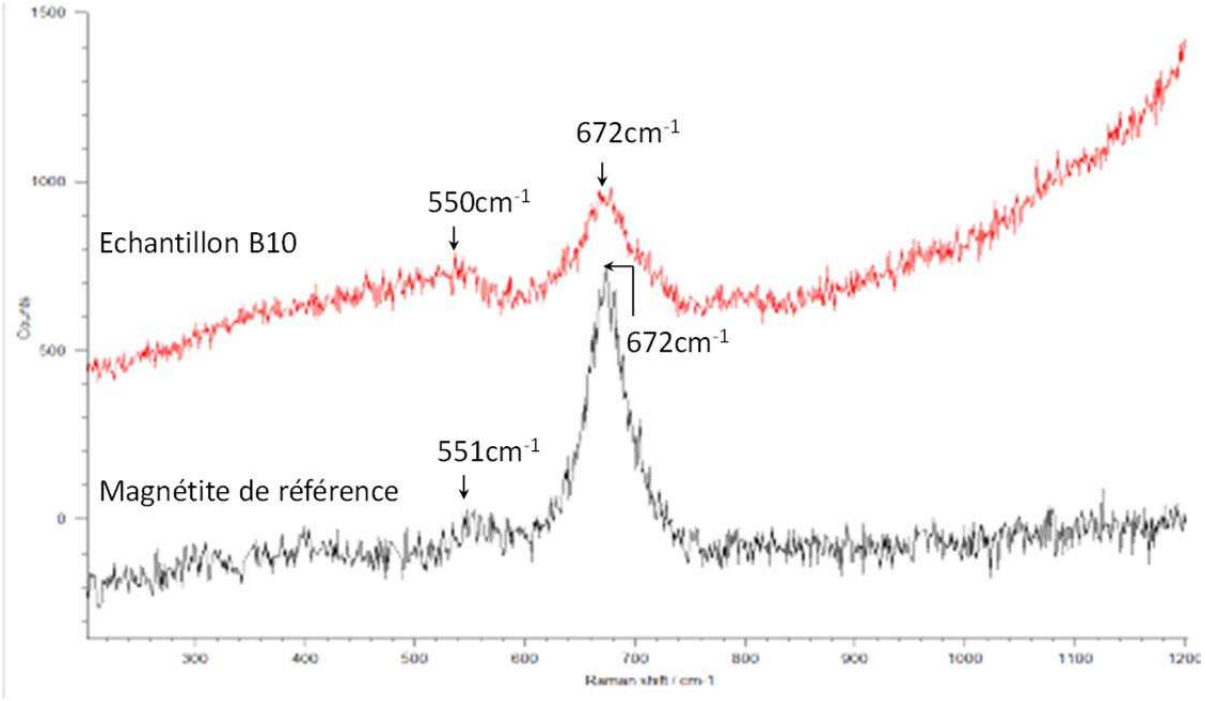


Figure 43: Spectre Raman obtenu sur l'échantillon B10 (38 kGy, 14 j)(rouge) comparé au spectre de référence de la magnétite[30](échantillons archéologique)(noir)

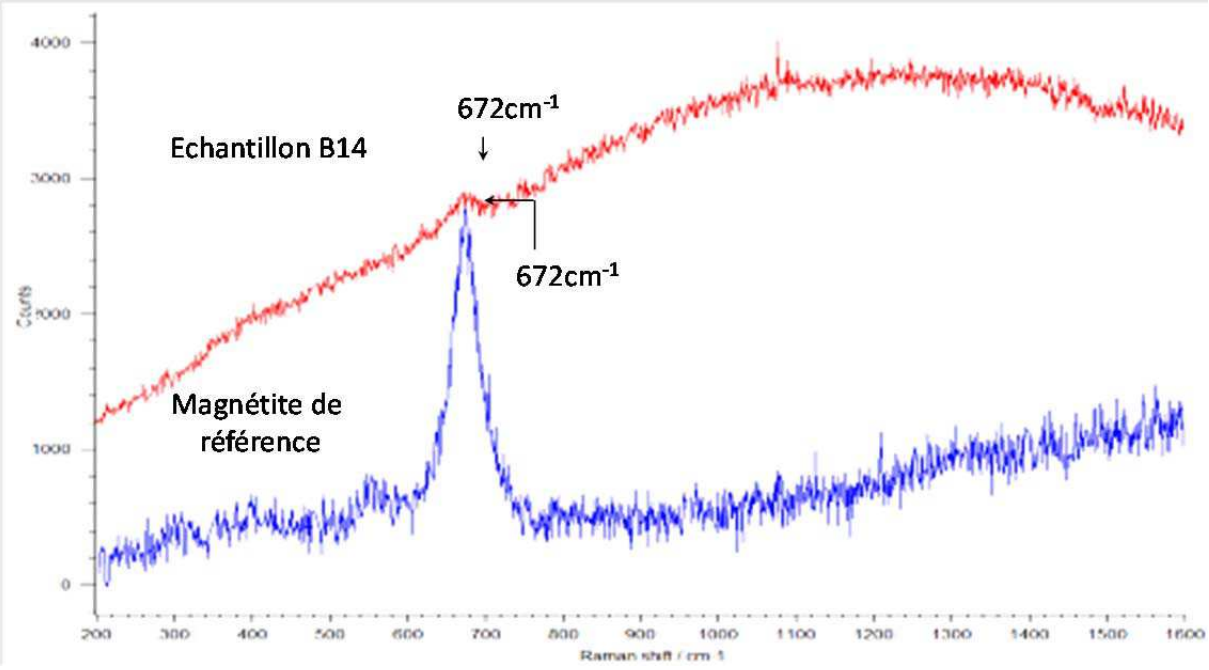


Figure 44: Spectre Raman obtenu sur l'échantillon B14 (830 kGy, 99 jours)(rouge) comparé au spectre de référence de la magnétite[30](échantillons archéologique)(bleu)

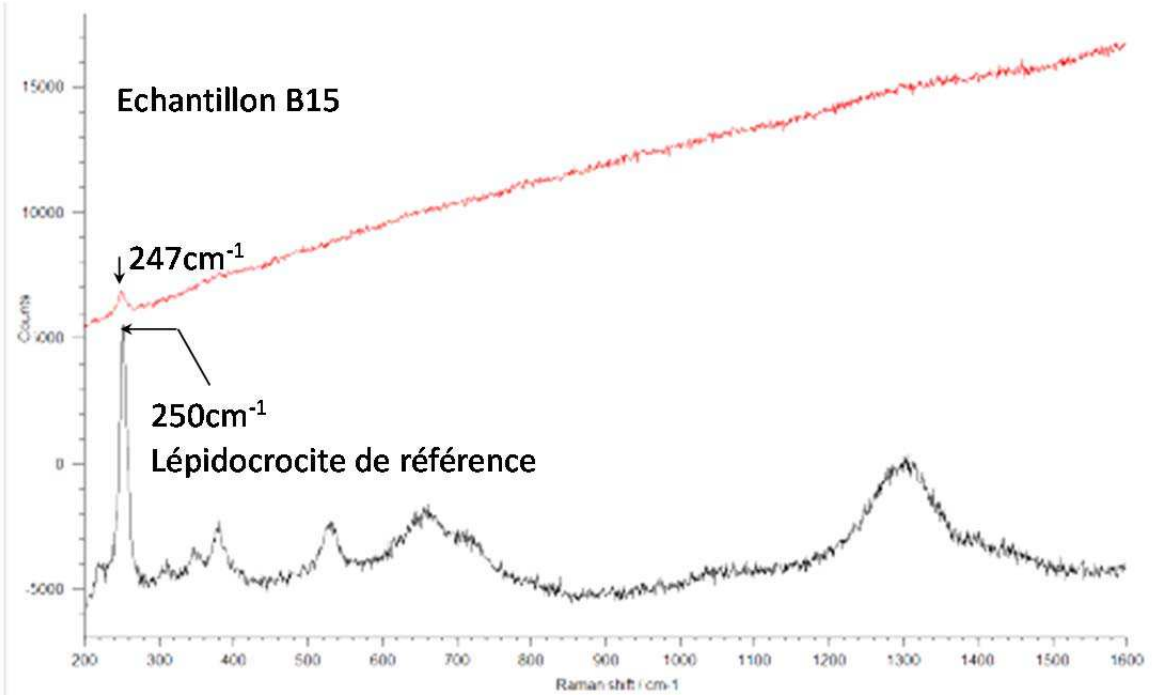


Figure 45: Spectre Raman obtenu sur l'échantillon B15 (rouge) comparé au spectre de référence de la lépidocrocite (poudre de synthèse vérifié par µDRX) (noir)

Les analyses raman montrent donc la présence de magnétite pour 38 et 830 kGy. Pour la dose cumulée la plus haute et le temps d'expérimentation le plus long une phase ferrique a également été observée.

Le Tableau 13 résume les résultats obtenus par MEB-FEG et µRaman-S. On observe que mis à part les échantillons soumis aux conditions expérimentales les plus élevés en temps et en dose cumulée, les échantillons sont homogènes et ne présentent qu'une couche de produits de corrosion très fine, de magnétite probablement de quelques nanomètres comme proposé dans la littérature pour l'eau désaérée en conditions non irradiées et irradiés [26, 70].

Tableau 13: Récapitulatif des analyses Raman et MEB-FEG des échantillons désaérés sans carbonate

Nom	Dose cumulée(kGy)	Débit de dose (kGy/h)	Durée d'expérimentation(j)	Durée effective d'irradiation(j)	analyse raman	Analyse MEB
B1	0	0	14	0	-	métal-cocuhe nanométrique
B2	0	0	14	0	-	métal-cocuhe nanométrique
B3	0	0	14	0	-	métal-cocuhe nanométrique
B4	0	0	43	0	-	métal-cocuhe nanométrique
B5	0	0	99	0	-	métal-cocuhe nanométrique
B6	8	0,3	14	1,3	-	métal-cocuhe nanométrique
B7	8	0,3	14	1,3	-	métal-cocuhe nanométrique
B8	8	0,3	16	1,3	-	métal-cocuhe nanométrique
B9	38	0,3	14	6	Magnétite	métal-couche nanométrique-Cristaux de quelques dizaines de nm
B10	38	0,3	14	6	Magnétite	métal-couche nanométrique-Cristaux de quelques dizaines de nm
B11	38	0,3	16	6	-	métal-cocuhe nanométrique
B12	302	0,3	99	39	-	métal-cocuhe nanométrique
B13	302	0,3	99	39	-	métal-cocuhe nanométrique
B14	830	1	99	39	Magnétite	métal-couche nanométrique-Cristaux de quelques dizaines de nm
B15	830	1	99	39	Lepidocrocite	métal-couche nanométrique-Cristaux de quelques dizaines de nm

III.1.2 Solution désaérées carbonatées

Caractérisation des produits de corrosion

Quelles que soient les durées et doses cumulées, les coupons de fer qui ont été expérimentés en milieu carbonaté présentent tous une couche de produits de corrosion sur la totalité de leurs surfaces. Cette couche va du gris au gris vert[1] et varie en intensité entre le haut (clair) et le bas (sombre) de l'échantillon. Cette différence de contraste semble être liée à la position verticale de l'échantillon. La Figure 46 illustre l'aspect macroscopique de l'ensemble des échantillons en fonction de la dose cumulée et du temps de traitement. On remarque qu'une partie des échantillons irradiés à 697 kGy (2 échantillons sur 4) et à 1088 kGy (1 échantillon sur 4) peut avoir une légère teinte orange. Outre ces échantillons, on observe qu'il n'y a pas de différences significatives entre l'aspect global des coupons en fonction de leurs conditions expérimentales.

[1] Un lot restreint d'échantillons stockés dans les mêmes conditions a révélé une teinte rouge lors de l'observation photographique, ce qui traduit la présence d'espèce ferrique. Cette teinte n'était cependant pas présente avant ouverture du tube RMN contenant l'échantillon, ce qui signifie qu'il y a eu une oxydation après l'expérimentation due probablement à un manque d'étanchéité lors d'un stockage intermédiaire. Les échantillons concernés sont marqués d'un astérisque sur la Figure 46.

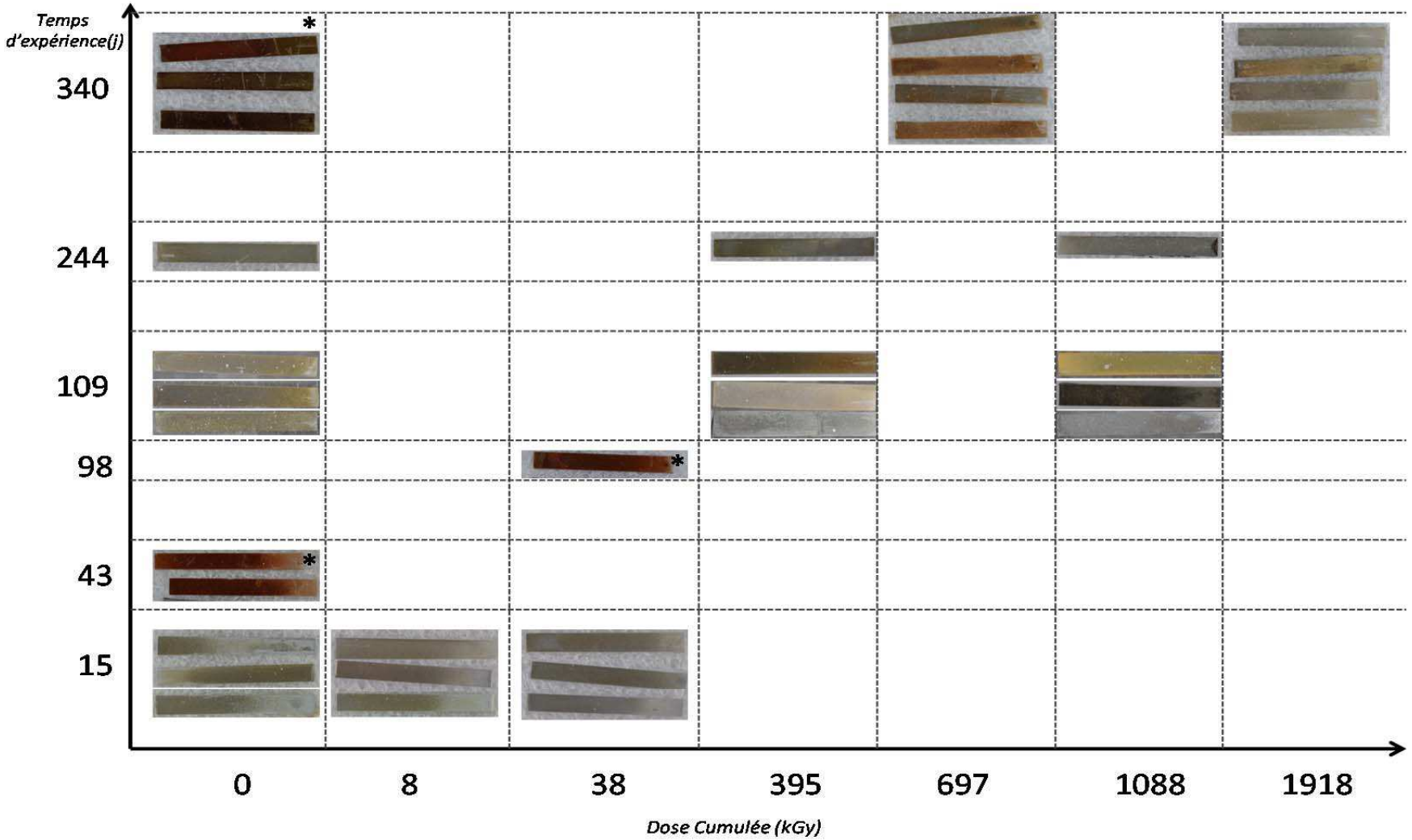


Figure 46: Photographies des échantillons mis en corrosion en milieu carbonate en fonction de la dose cumulée et du temps d'expérience

L’observation par microscopie optique des échantillons ne révèle pas de différences significatives de morphologie de la couche de produits de corrosions entre les échantillons irradiés et non irradiés, et ce quelle que soit la durée de l’expérience (Figure 47).

En revanche, les produits de corrosion semblent plus épais quand le temps d’expérience augmente : les échantillons de temps court (15 j) sont plus clairs et ne sont pas forcément recouverts d’une couche de produit de corrosion uniforme sur la totalité de leur surface. Au contraire, les échantillons correspondant à un temps de traitement plus long présentent tous une couche uniforme (Figure 48).

Il est à noter que pour les temps les plus longs (340 j), des amas plus épais de produits de corrosion se forment par endroits. La quantité de ces amas augmente avec le temps d’expérience (Figure 49). Par ailleurs, d ‘après ces premières observations, il n’y a pas de différences de morphologie notables entre les échantillons irradiés et non irradiés, seule la durée de l’expérience augmente la quantité de produits de corrosions

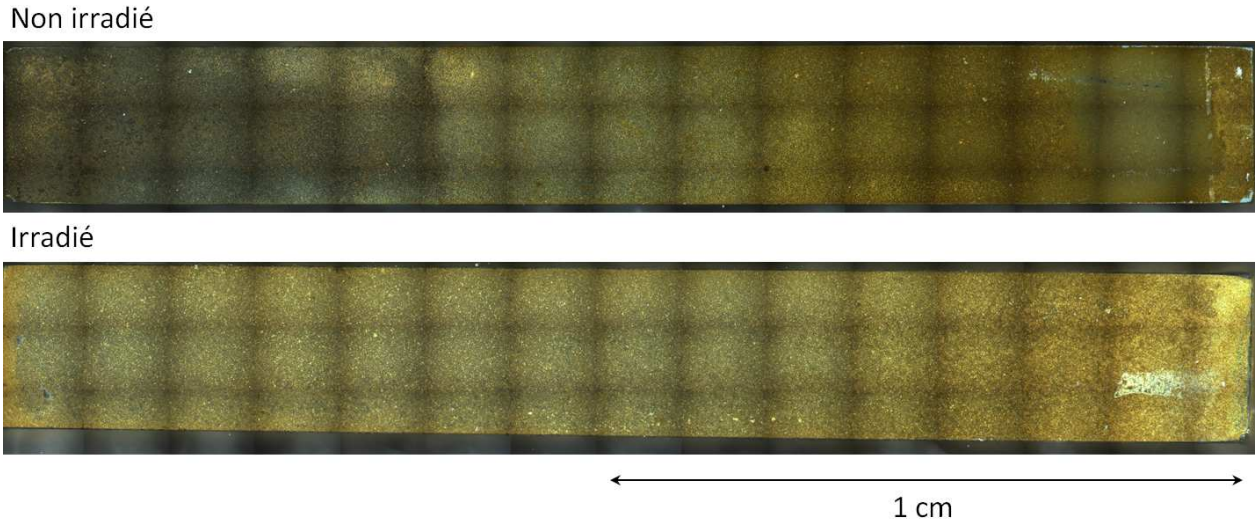


Figure 47: Micrographies optiques (x10) des échantillons A9 (non irradié, 244 j) et A23 (irradié à 395 kGy, 244 j)

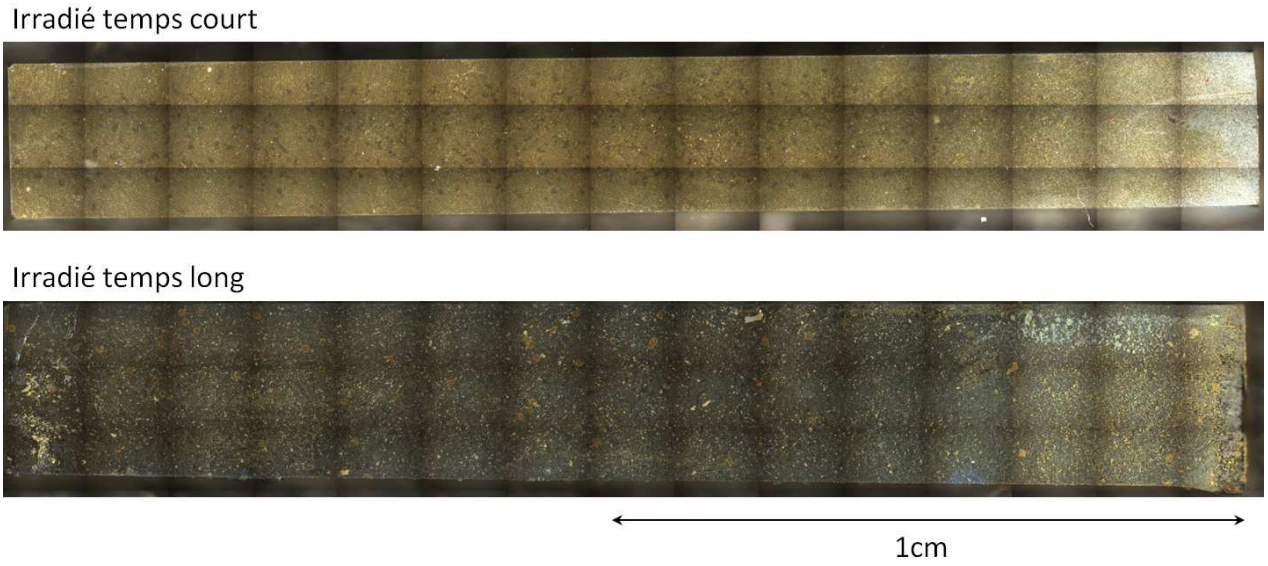


Figure 48: Micrographies optiques (x10) des échantillons A16 (irradié à 38 kGy, 15 j) et A33 (irradié à 1918 kGy, 340 j)

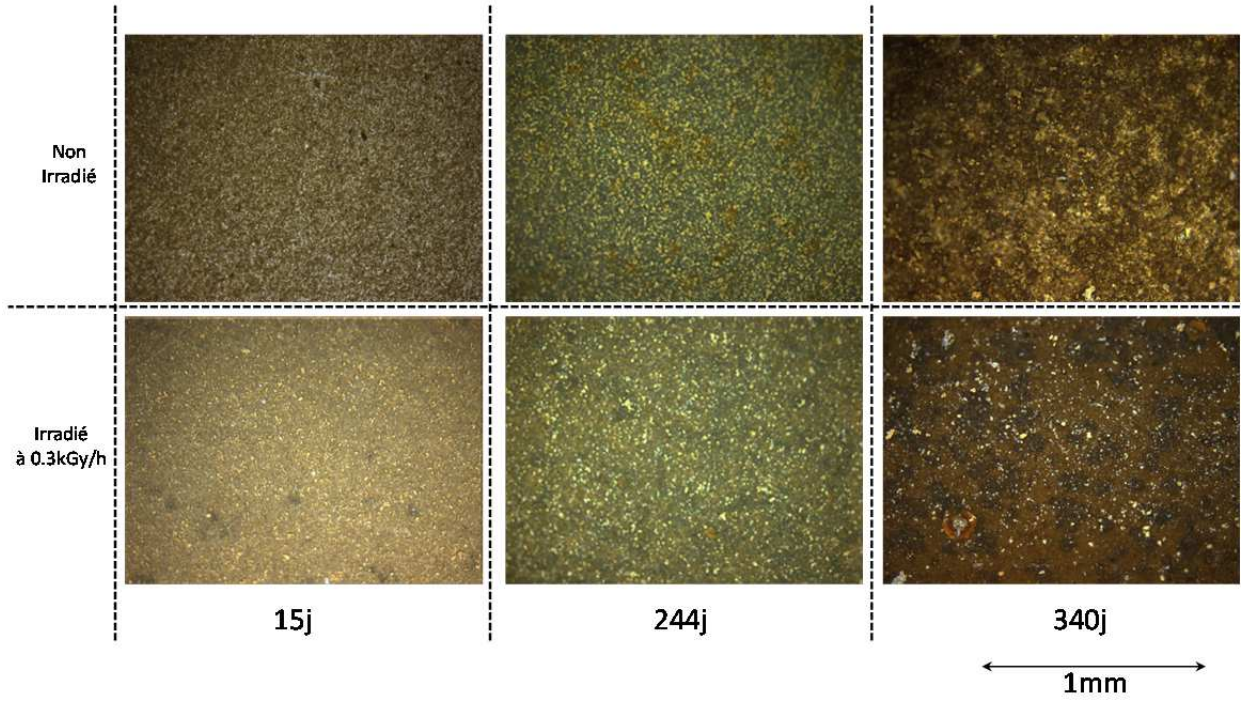


Figure 49: Micrographies (x 10) des produits de corrosion d'échantillon irradié et non irradié pour les durées d'expérience de 15, 244 et 340 j

Tous les échantillons ont été observés au microscope MEB-FEG, à l'exception des coupons A7, A8, A21, A22 et A30.

Les produits de corrosion sont constitués de cristaux en forme d'aiguilles qui s'organisent en amas plus ou moins denses. Il n'y a pas de différences notables entre les formes de ces cristaux quels que soient le temps et le traitement (irradiés et non irradié) ; seules leurs tailles évoluent en fonction du temps d'expérience et de la zone du coupon observée (plus grande en haut de l'échantillon) et vont de 1 à 15 µm (Figure 50 à Figure 53). Les cristaux s'organisent soit de manière aléatoire soit en rosace qui peut contenir une trentaine d'individus (Figure 54).

Les Figures 19 à 23 représentent des clichés de couches de produit de corrosion d'échantillon non irradié (Figure 50) et irradié (Figure 51) pour une durée d'expérimentation courte et comparable. La Figure 52 et la Figure 53 permettent de comparer un échantillon non irradié et un échantillon irradié à une dose cumulée importante pour une durée d'expérimentation longue.

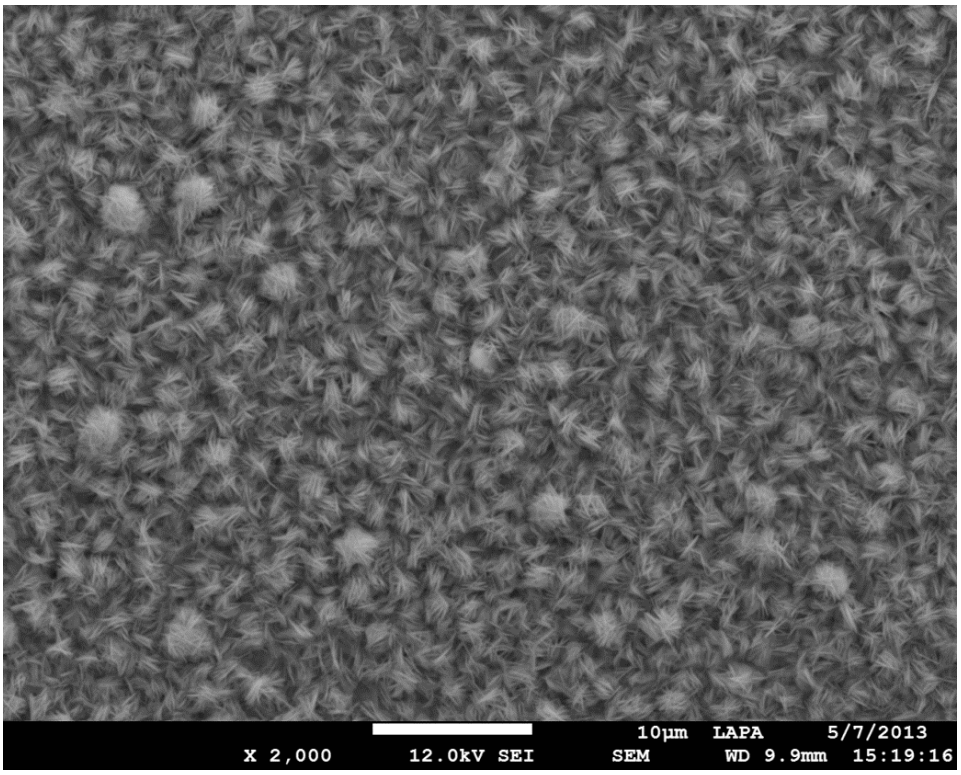


Figure 50: Cliché MEB-FEG de la couche de produit de corrosion de l'échantillon A3 (0 kGy, 14 j)

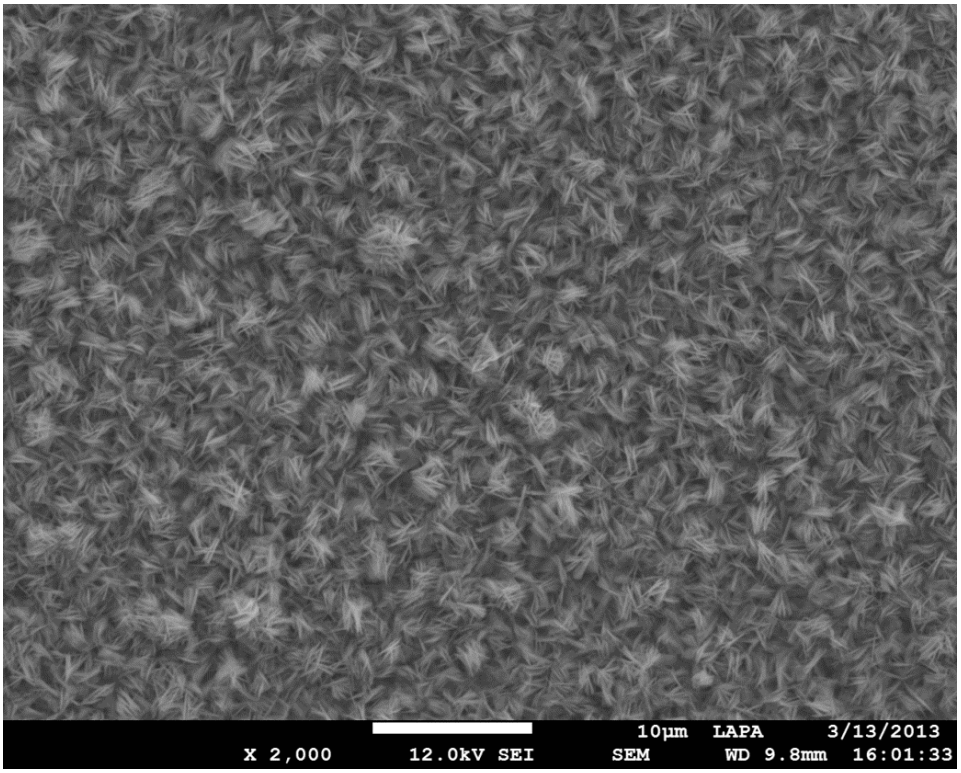


Figure 51: Cliché MEB-FEG de la couche de produit de corrosion de l'échantillon A14 (8 kGy, 16 j)

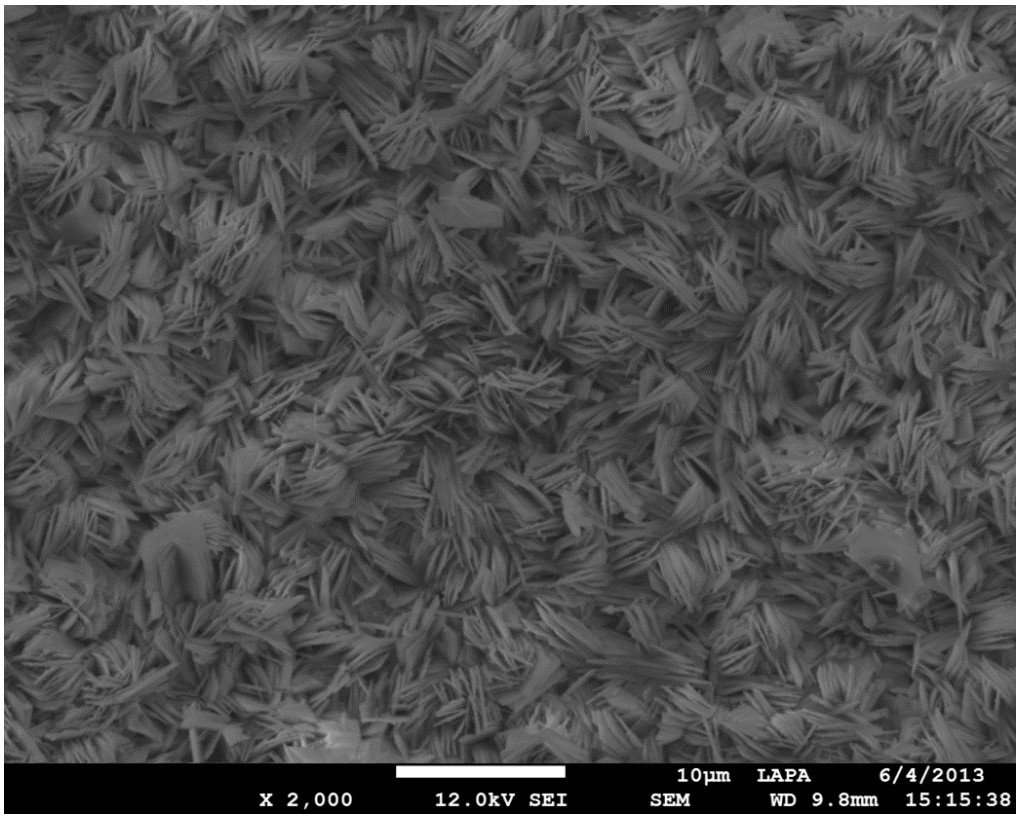


Figure 52: Cliché MEB-FEG de la couche de produit de corrosion de l'échantillon A10 (0 kGy, 340 j)

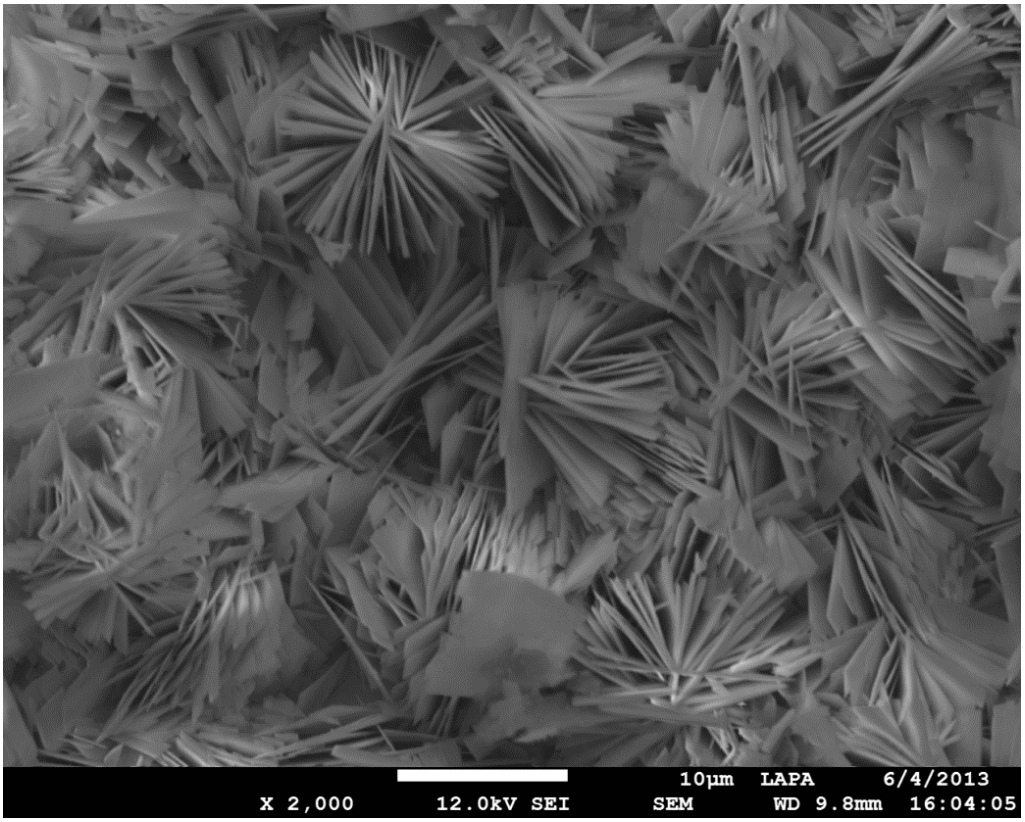


Figure 53: Cliché MEB-FEG de la couche de produit de corrosion de l'échantillon A26 (637 kGy, 340 j)

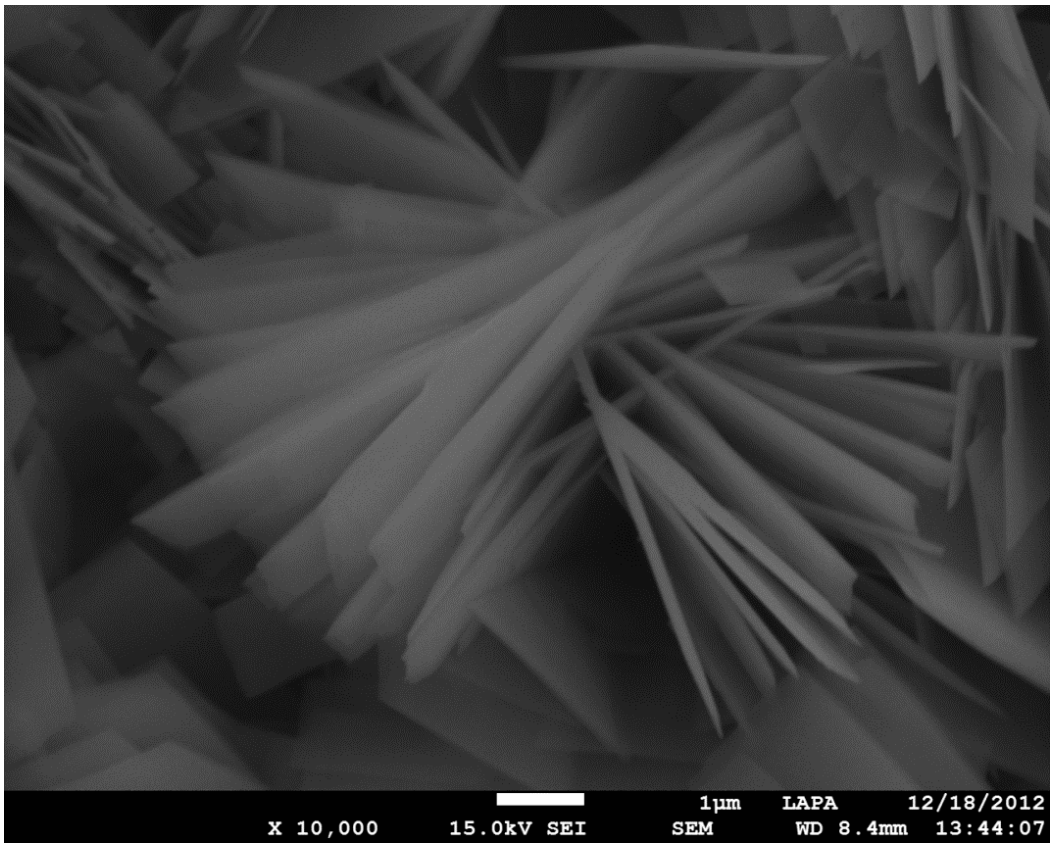


Figure 54: Cliché MEB-FEG des cristaux en rosace de la couche de produits de corrosion de l'échantillon A20 (395 kGy, 109 j)

Des amas plus denses de cristaux sont localement présents sur tous les échantillons. Leurs quantités augmentent en fonction du temps d'expérience d'une part, et de la dose cumulée d'autre part. La taille de ces amas est variable (de l'ordre de la dizaine de µm) et semble dépendante de la durée d'expérience et de la dose (Figure 55 à Figure 57).

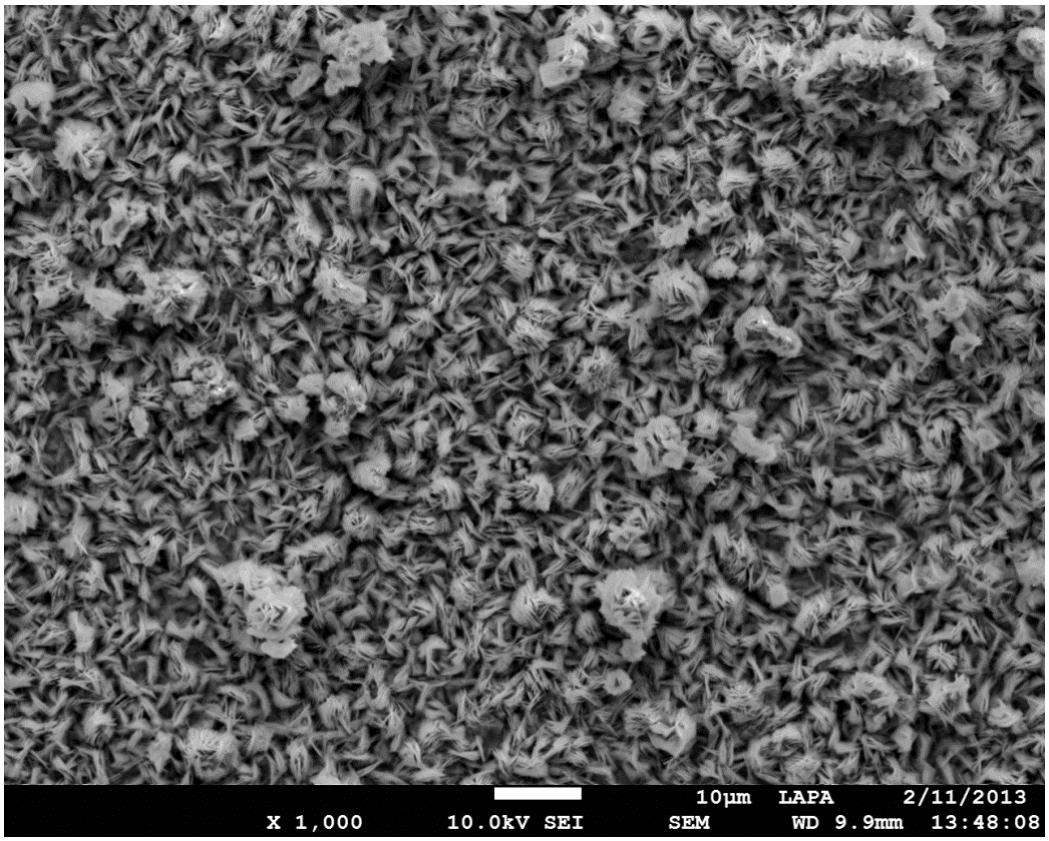


Figure 55: Cliché MEB-FEG des amas de cristaux denses détectés sur l'échantillon A13 (8 kGy, 15 j)

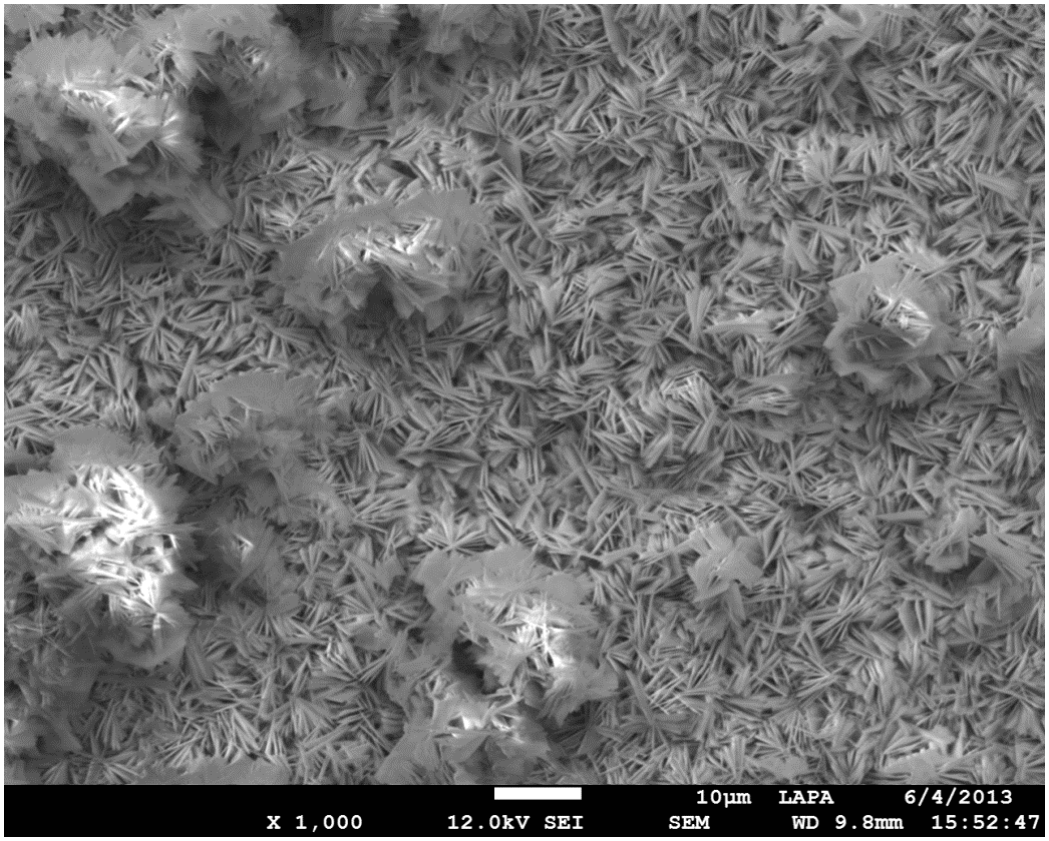


Figure 56: Cliché MEB-FEG des amas de cristaux denses détectés sur l'échantillon A26 (697 kGy, 340 j)

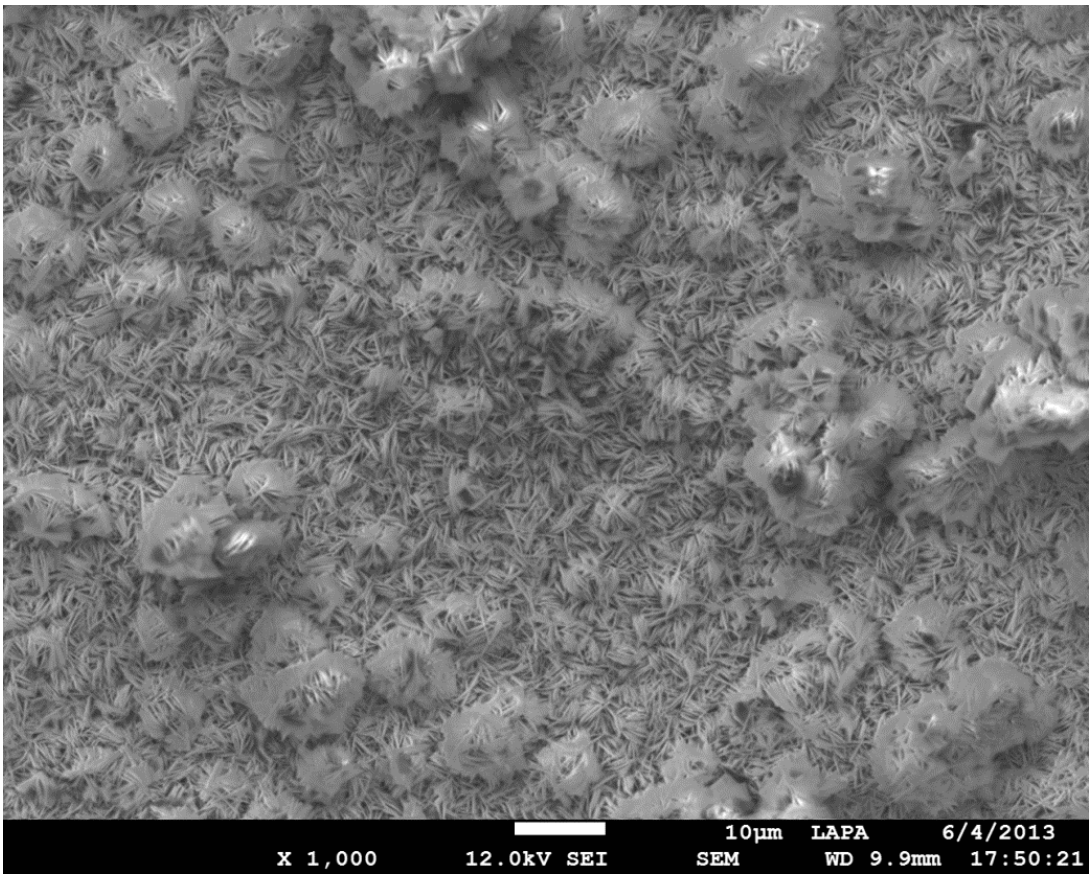


Figure 57: Cliché MEB-FEG des amas de cristaux denses détectés sur l'échantillon A32 (1918 kGy, 340 j)

Les cristaux ont une dimension de l'ordre de la centaine de nanomètres et l'on peut discerner des angles réguliers d'un cristal à l'autre (Figure 58).

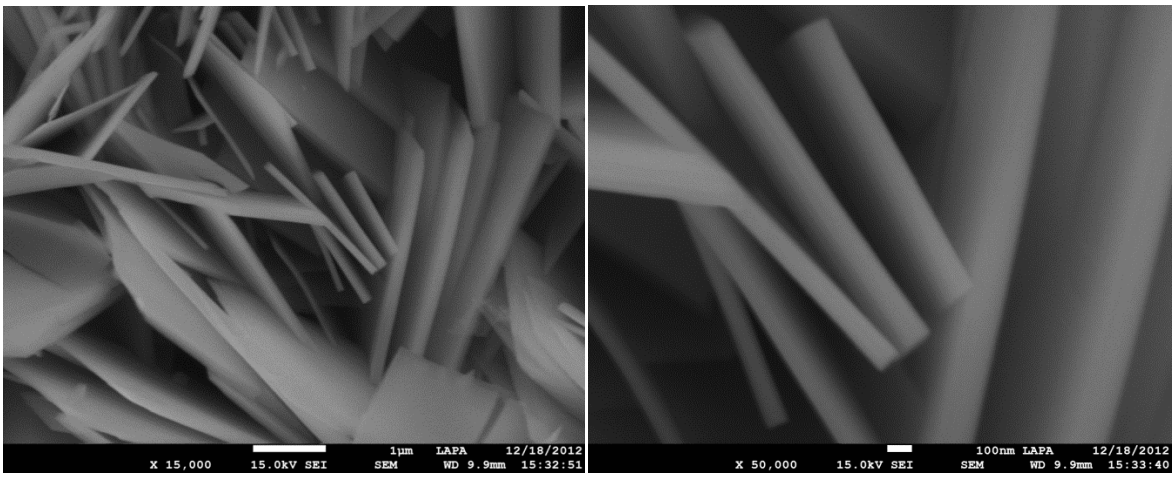
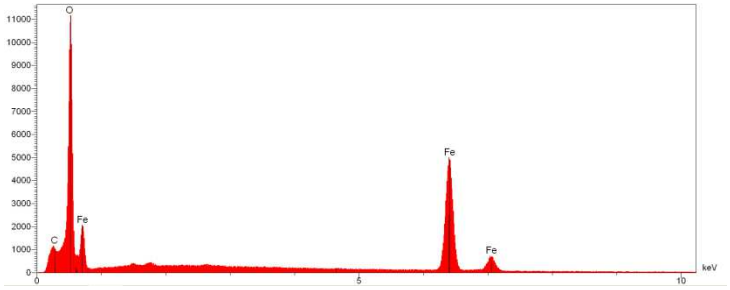


Figure 58: Clichés MEB-FEG des cristaux de la couche de produits de corrosion de l'échantillon A28 (1088 kGy, 109 j)

L'analyse par EDX (Figure 59) en pointant sur certains cristaux indique qu'ils sont composés de carbone, d'oxygène et de fer, suggérant la présence de carbonate de fer. Du fait de la présence du

substrat de fer sous la couche de produit de corrosion, les analyses EDX quantitatives absolues ne sont pas réalisables ici. En revanche, si l'on considère le rapport de la teneur atomique en carbone sur la teneur atomique de l'oxygène et en tenant compte des erreurs de mesure, la valeur proche de 0,2 est similaire au rapport attendu pour la chukanovite $Fe_2(OH)_2CO_3$.



Elt	Ligne	P%	A%
C	Ka	4.4	10.9
O	Ka	29.1	53.8
Fe	Ka	66.5	35.3
Somme		100.0	100.0

Figure 59: Analyse EDX réalisée sur les cristaux de la couche de produits de corrosion de l'échantillon A28 (1088 kGy, 109 j)

Des analyses par micro-spectrométrie Raman ont été réalisées sur l'ensemble du corpus d'échantillon. Un minimum de trois analyses pointées dans trois zones distinctes (haut, milieu et bas de l'échantillon) a été effectué pour vérifier la reproductibilité de chaque résultat. L'ensemble de ces analyses a été effectué en cellule d'atmosphère contrôlée.

Quelles que soient les conditions d'expérience, les spectres Raman obtenus sur les échantillons présentent tous un pic principal situé autour de 1070 cm^{-1} correspondant à la vibration du groupement carbonate de la phase cristalline de chukanovite $Fe_2(OH)_2CO_3$[31]. La Figure 60 montre l'exemple de spectres obtenus respectivement sur un échantillon irradié à 1918 kGy après 340 jours et un échantillon non irradié après 15 jours de corrosion.

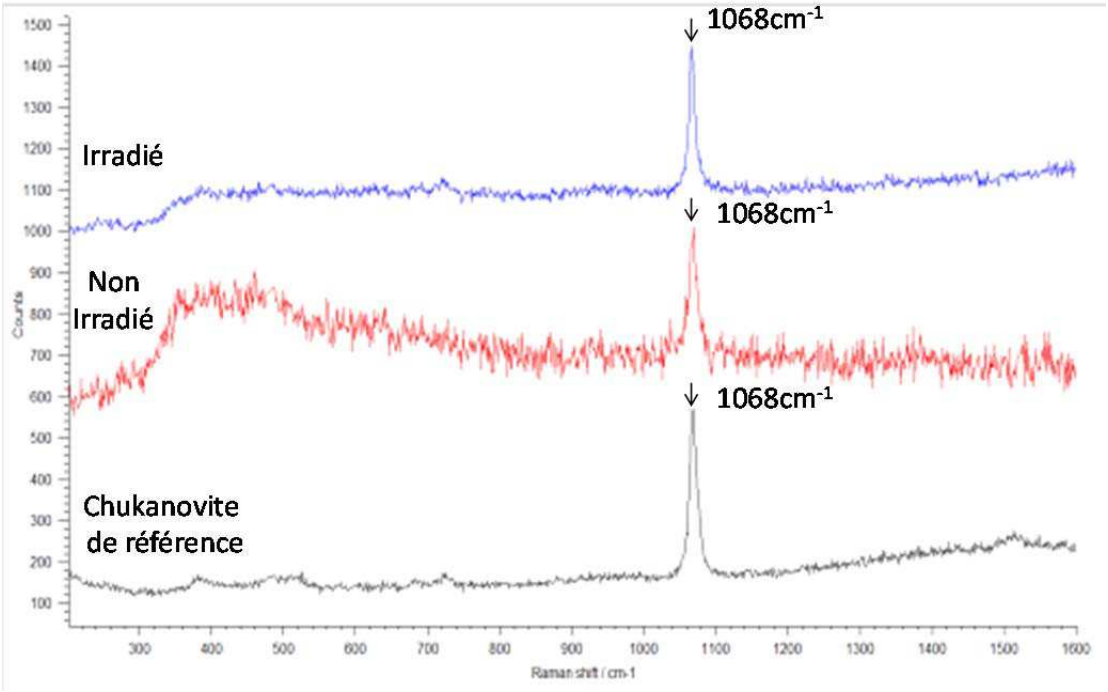


Figure 60: Spectres Raman réalisés sur les couches de produits de corrosion des échantillons A3 (0 kGy, 15 j) (rouge) et A32 (1918 kGy, 340 j)(vert) et comparé au spectre Raman du phase de référence de chukanovite [31] (échantillon archéologique)(noir)

Ainsi, d'après ces analyses Raman et MEB-FEG-EDX, la chukanovite est le produit de corrosion principal de tous les échantillons quelles que soient les conditions d'expérimentation. Cette phase est compatible avec des conditions de corrosion anoxique en milieu carbonaté ; on notera l'absence de phases de type sidérite ou rouille verte carbonatée.

Pour les doses cumulées autour de 1 MGy (697 kGy et 1088 kGy), une partie des échantillons présentaient une teinte orange caractéristique de la valence (III) du fer. La moitié des échantillons irradiés à 697 kGy (échantillons A24 et A26) présentent cette teinte et l'analyse Raman montre la présence d'une phase de fer (III) type ferrihydrite mélangée à la chukanovite (Figure 61). Le pic à 707 cm^{-1} correspondant à la ferrihydrite a été détecté sur la moitié des spectres réalisés sur les échantillons A24 et A26, les autres spectres correspondent à de la chukanovite seule.

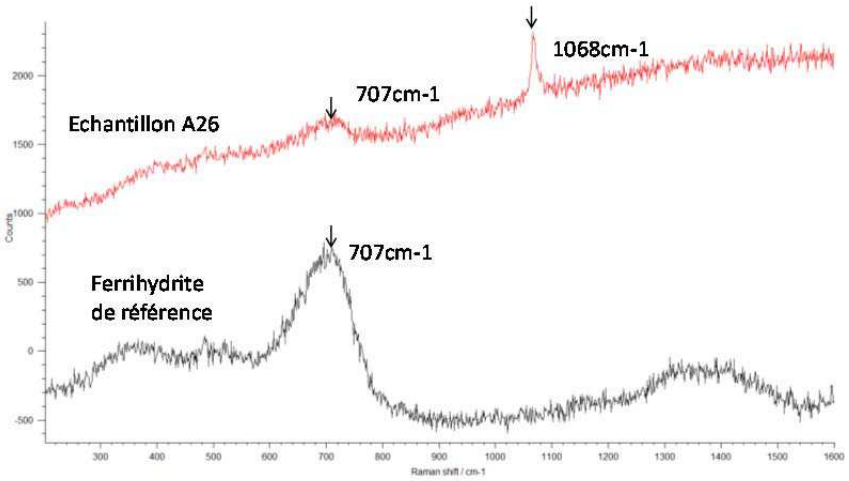


Figure 61: Spectre raman réalisé sur la couche de produit de corrosion de l'échantillon A26 (697 kGy, 340 j) comparé au spectre raman de la ferrihydrite (poudre de synthèse vérifiée par µDRX) (noir)

A 1088 kGy, un des trois échantillons (A29) présente une teinte orange et les analyses Raman montrent des bandes compatibles avec la lépidocrocite et la goethite (Figure 62)

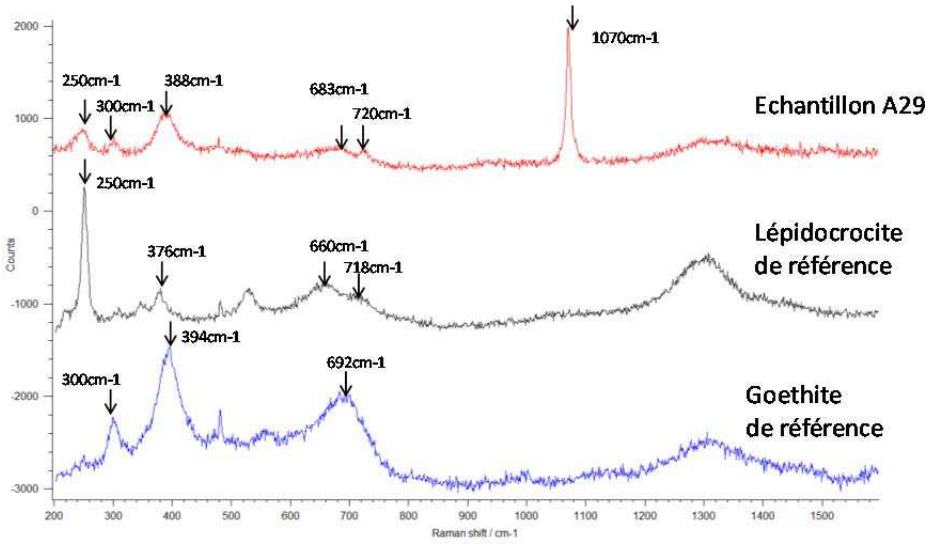


Figure 62: Spectre Raman réalisé sur la couche de produit de corrosion de l'échantillon A29 (1088 kGy, 109 j) comparé aux spectres de la lépidocrocite et de la goethite (poudres de synthèse vérifiées par µDRX)

Pour ces échantillons, il a pu être observé par microscopie MEB-FEG que des cristaux de taille nanométrique sont quelquefois présents sur ceux de carbonates de fer (Figure 63). L'analyse EDX (Figure 64) semble faire correspondre ces nanocristaux aux espèces ferriques détectées au Raman. En effet, la teneur en carbone diminue et la teneur en fer augmente sur ces derniers ce qui correspond à un oxyde de fer ou à un oxyhydroxyde de fer.

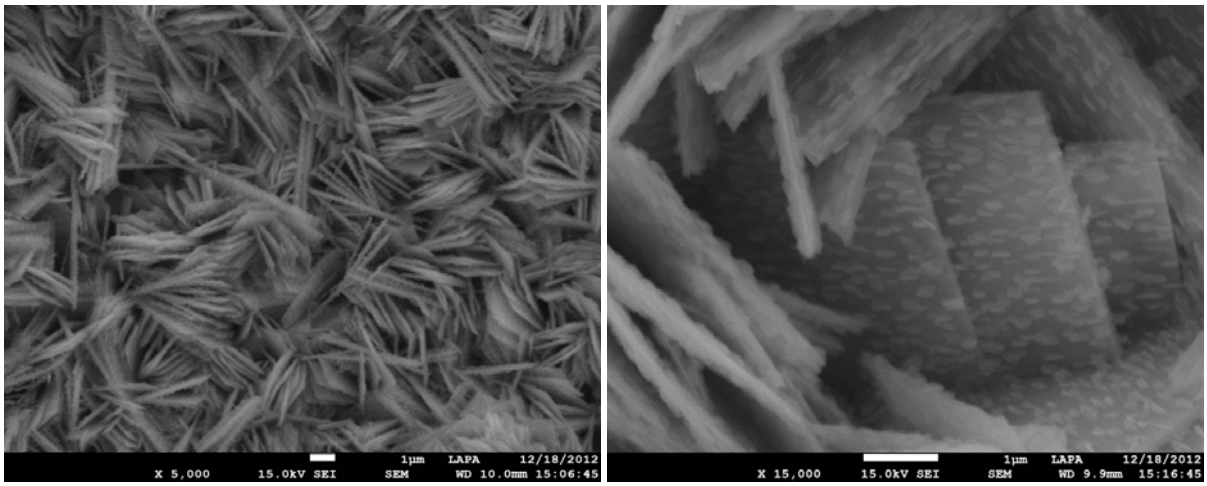
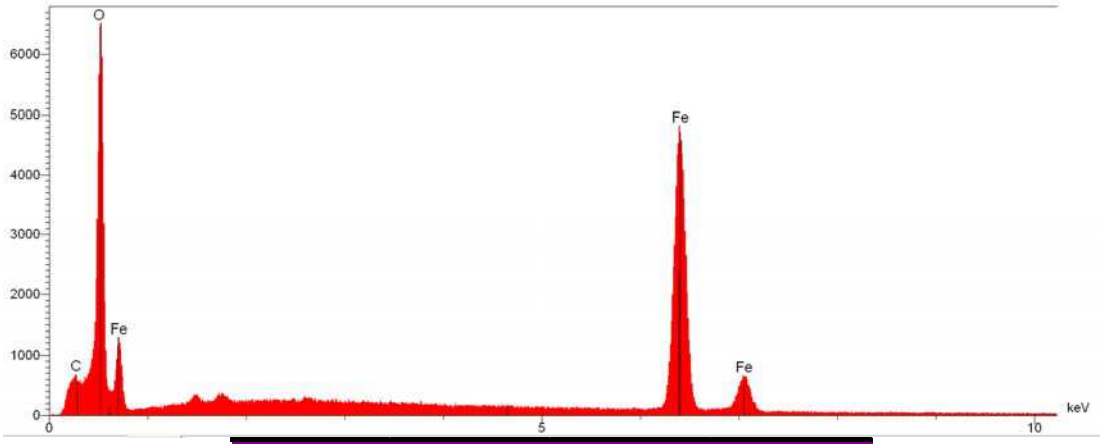


Figure 63: Cliché MEB-FEG de la couche de produit de corrosion de l'échantillon A 29



Elt	Ligne	P%	A%
C	Ka	3.0	8.5
O	Ka	20.5	44.3
Fe	Ka	76.5	47.2
		100	100

Figure 64: Analyse pointé EDX-MEB réalisée sur un nanocristal de la couche de produits de corrosion de l'échantillon A29

Si on considère que ces observations ne sont pas liées à des oxydations ultérieures lors de la préparation et de l'observation, comme cela a été le cas pour certains échantillons, il existerait donc un phénomène d'oxydation pour une mineure partie des échantillons pour les doses cumulées avoisinant le MGy quel que soit le débit de dose. La présence de phase ferrique à plus haute dose a également été observée pour un même débit de dose (300 Gy/h) dans les travaux de Smart[84], où des oxyhydroxydes de fer sont détectés seulement à des fortes doses cumulées (jusqu'à 3MGy). La nature des espèces ferriques pourrait quant à elles dépendre du débit de dose ou de la dose cumulée: à 0,3 kGy/h, de la ferrihydrite apparait, tandis qu'à 1 kGy/h, la lépidocrocite et la goethite apparaissent. Ces phases sont malgré tout minoritaires et n'apparaissent que sur une partie des échantillons.

On notera qu'à plus haute dose (1918 kGy), aucune phase de fer III n'est détectée. De tel mécanismes d'alternance de valence du fer en fonction de la dose sont possibles d'après la littérature [53] et seront discutés dans le chapitre 6.

Espèces organiques

Sur les échantillons irradiés, la présence de composés qui ne semblent pas correspondre à des produits de corrosion du fer a été identifiée. Ils présentent au microscope optique un aspect blanc ou rouge vifs (Figure 65).

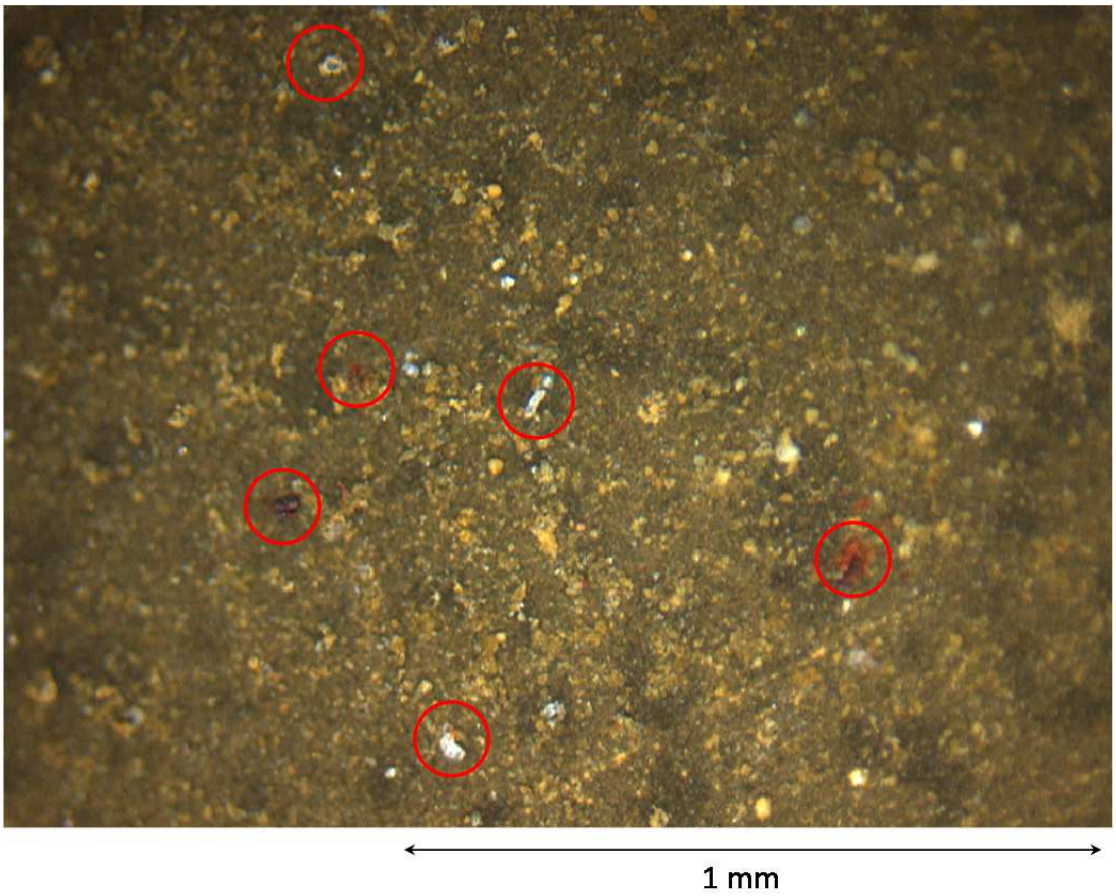


Figure 65: Microscopie optique de l'échantillon A16 (38 kGy, 15 j) avec des composés organiques

L'analyse Raman d'une zone rouge vif sur l'échantillon A16 (38 kGy, 15 j) a donné un spectre qui pourrait correspondre à un composé de type phénol [122] (spectre simulé avec la fiche SSW554 de la base de données SBDS) (Figure 66). Les positions des pics du composé inconnu sont les suivantes: 227, 295, 411, 621, 795, 1002, 1031, 1070, 1155, 1183, 1201, 1325, 1451, 1585, 1604 et 3059 cm^{-1}. Comparé à la littérature, seuls les pics à 295, 1325, 1451 et 1585 cm^{-1} ne sont pas attribués.

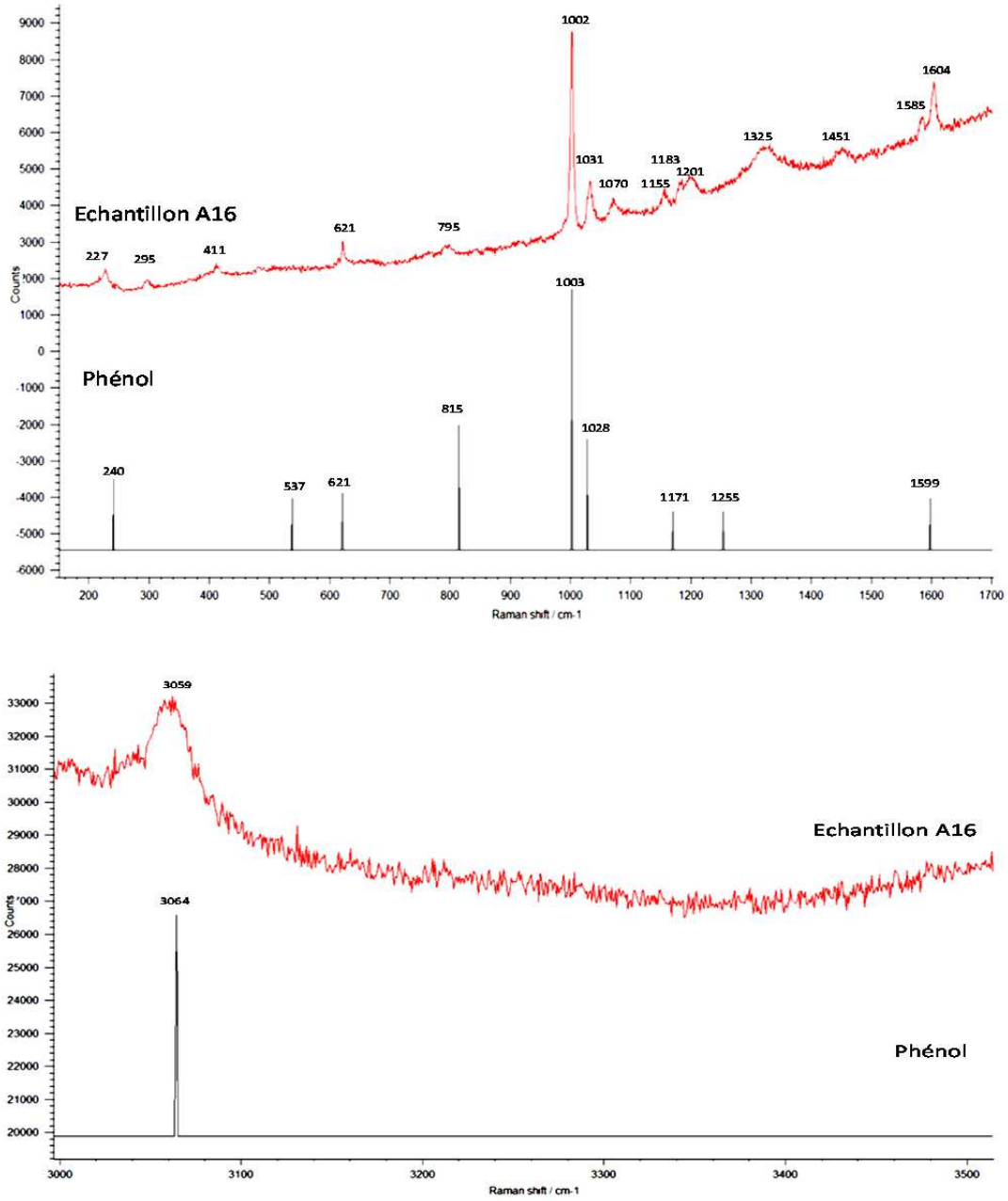


Figure 66: Spectre raman obtenu sur une particule rouge vif détectée sur l'échantillon A16 (38 kGy, 15 j) comparé au spectre simulé du phénol : zone 150-1700 cm^{-1}(haut) et zone 3000-3600 cm^{-1} (bas)

Sur les échantillons à 38 kGy, des bandes à 1320 et 1585 cm^{-1} sont détectées (Figure 67), ce qui correspondrait à des vibrations de liaisons entre deux atomes de carbone [123]. De plus, sur les échantillons les plus irradiés (1918 kGy), les spectres Raman obtenus en certains endroits de la couche de corrosion présentent des bandes vers 2878 et 2945 cm^{-1}, ce qui pourrait correspondre à des vibrations de liaisons de type C-H (Figure 68).

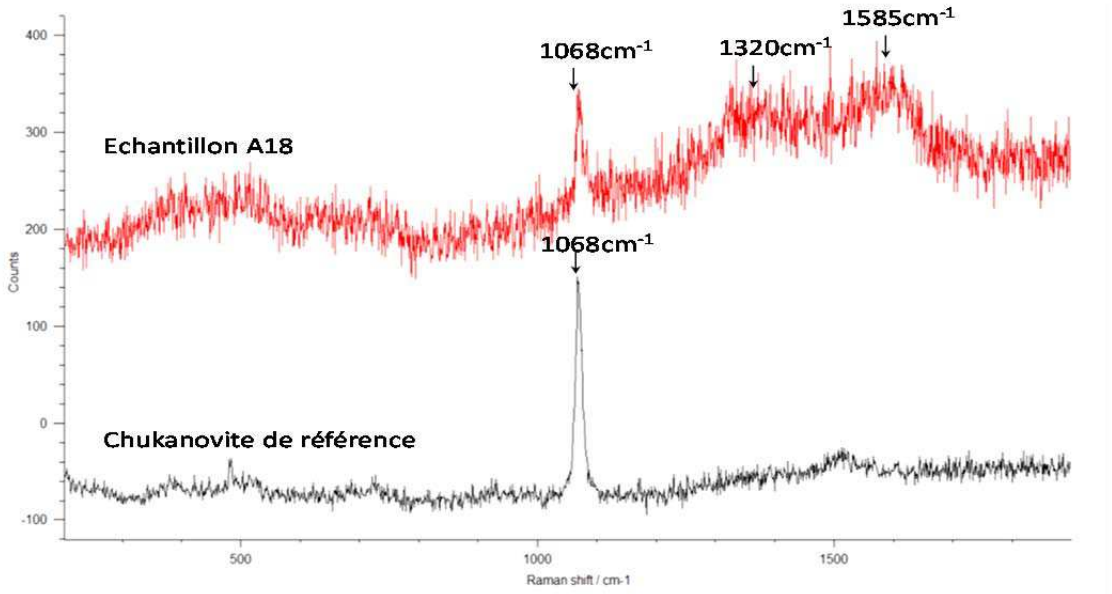


Figure 67: Spectre raman obtenus sur la couche de produits de corrosion A18 (38 kGy, 16 j)(rouge) comparé au spectre de la chukanovite de référence[31] (échantillon archéologique)(noir)

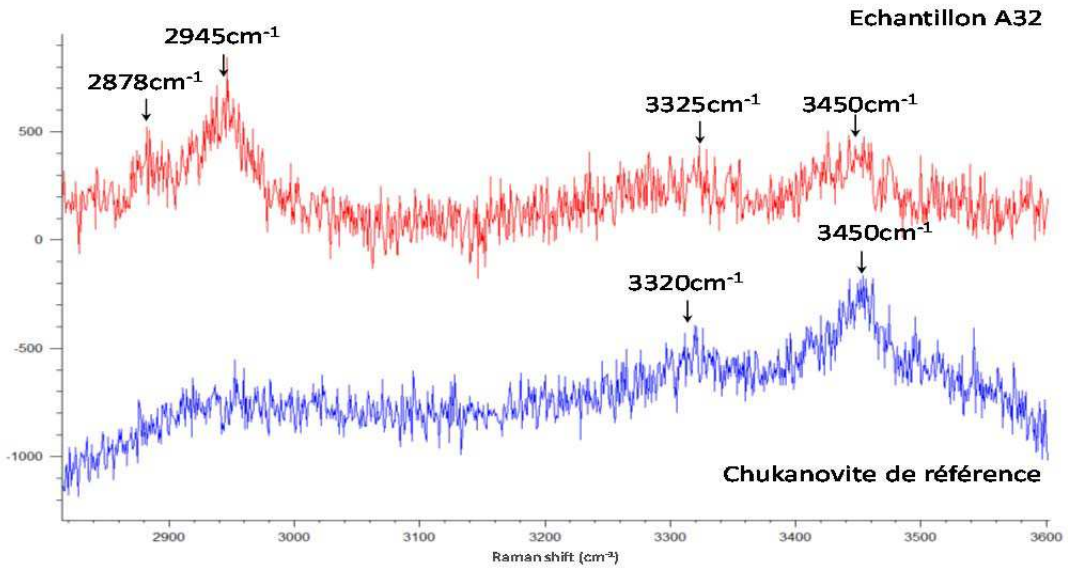


Figure 68: Spectre raman obtenu sur la couche de produits de corrosion de l'échantillon A32 (1918 kGy, 340 j) (rouge) comparé au spectre de la chukanovite de référence [31] (échantillon archéologique) (bleu)

En imagerie MEB-FEG, de nombreux composés sombres et partiellement translucides sont observés. Elles ont été repérées pour toutes les doses cumulées. Des exemples de composés détectés aux doses cumulées faibles sont donnés par la Figure 69 (8 kGy) et la Figure 70 (38 kGy). A 1918 kGy, ils sont visibles sur toutes les zones analysées (Figure 71). Leur taille (de l'ordre de la dizaine de micromètre) ainsi que leur teneur atomique en carbone réalisés par EDX (20 à 70 %, le reste est complété par de l'oxygène et du fer) sont très variables et ne semblent pas varier avec la dose et le

temps d'expérience. Cependant, leurs quantités sont proportionnelles à la dose cumulée et au temps d'expérience.

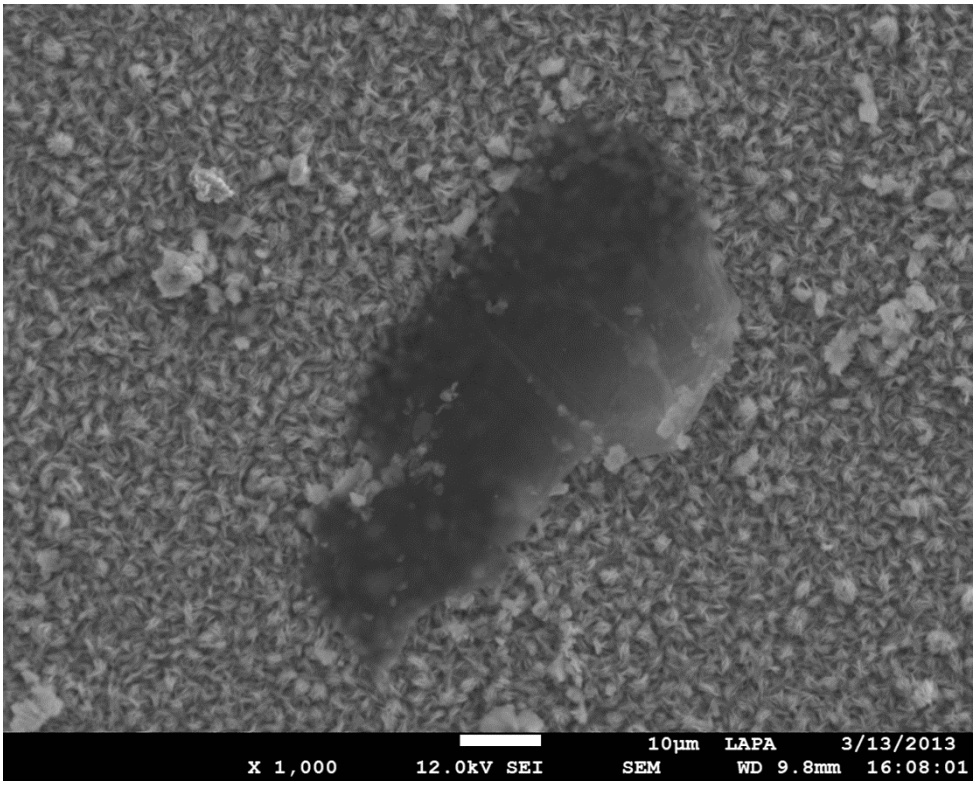


Figure 69: Cliché MEB-FEG montrant un composé organique sur l'échantillon A14 (8 kGy, 16 j)

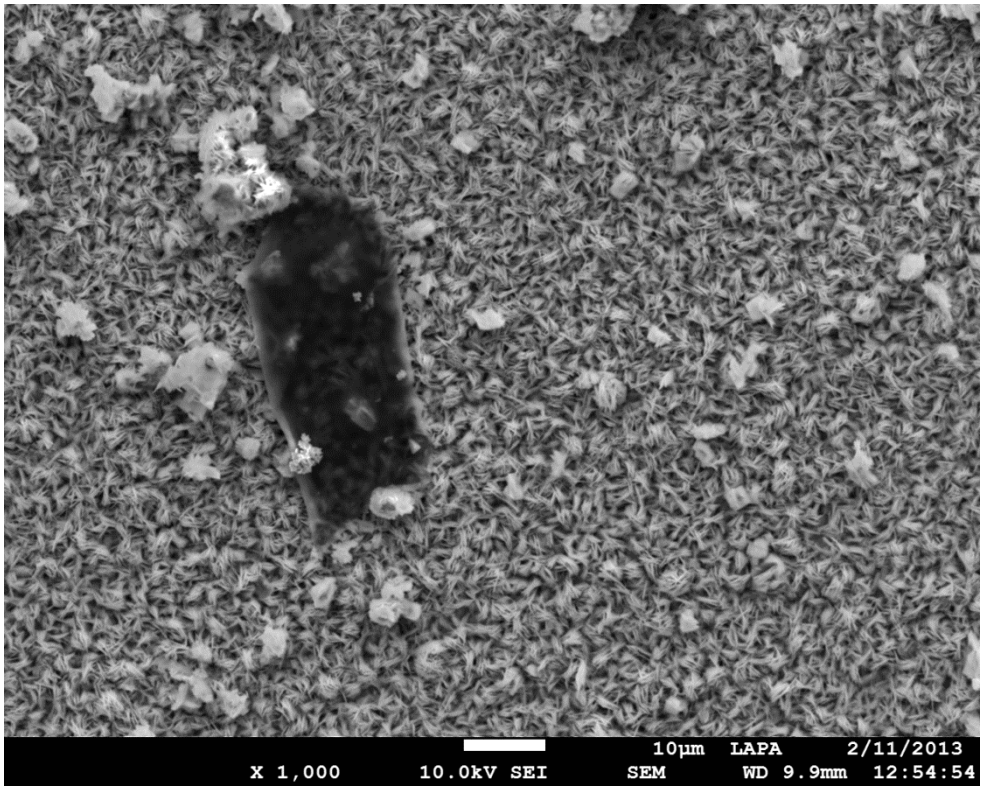


Figure 70: Cliché MEB-FEG montrant un composé organique sur l'échantillon A17 (38 kGy, 15 j)

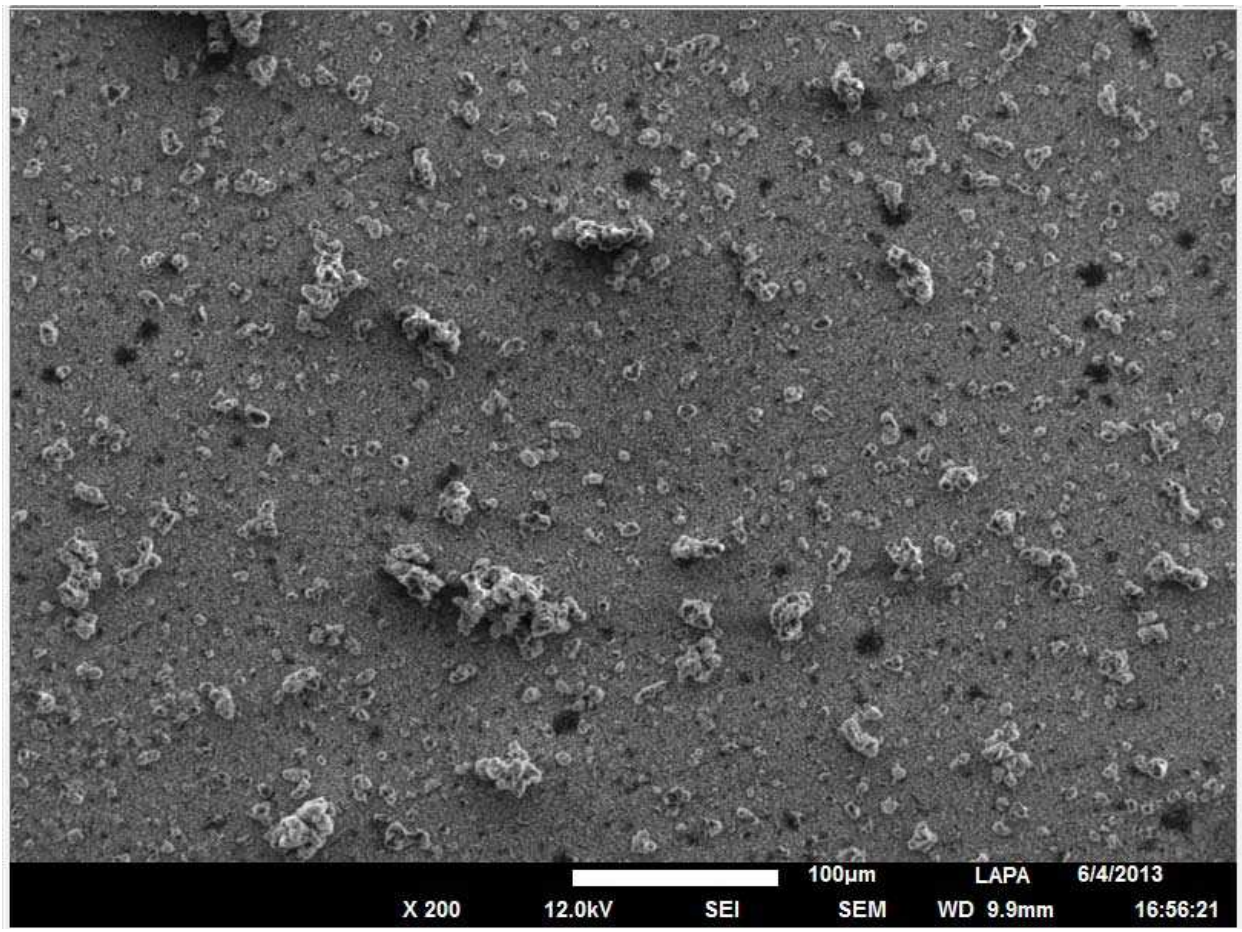


Figure 71:Cliché MEB-FEG montrant des composés organiques sur l'échantillon A35 (1918 kGy, 340 j)

Le Tableau 14 résume l'ensemble des observations effectuées par spectroscopie Raman, MEB-FEG-EDX et DRX pour chaque échantillon.

Tableau 14: Récapitulatif des analyses effectuées sur les coupons de fer en solution d'eau carbonatée

Nom	Dose cumulée(kGy)	Débit de dose (kGy/h)	Durée d'expérimentation(j)	Durée effective d'irradiation(j)	analyse raman	Analyse MEB	Quantité d'espèce solide détectée
A1	0	0	14	0	chukanovite	Carbonate de fer	Non détecté
A2	0	0	14	0	chukanovite	carbonate de fer	Non détecté
A3	0	0	14	0	chukanovite	Carbonate de fer	Non détecté
A4*	0	0	43	0	chukanovite, ferrihydrite	Carbonate de fer recouvert de nanocristaux	Non détecté
A5*	0	0	43	0	chukanovite, ferrihydrite	Carbonate de fer recouvert de nanocristaux	Non détecté
A6*	0	0	109	0	chukanovite	Carbonate de fer	Non détecté
A7*	0	0	109	0	chukanovite	Non observé	Non détecté
A8	0	0	109	0	chukanovite	Non observé	Non détecté
A9	0	0	244	0	chukanovite	Carbonate de fer	Faible (MEB-FEG)
A10*	0	0	340	0	chukanovite, traces ferrihydrite	Carbonate de fer recouvert de nanocristaux	Non détecté
A11*	0	0	340	0	chukanovite	Carbonate de fer recouvert de nanocristaux	Non détecté
A12*	0	0	340	0	chukanovite	Carbonate de fer recouvert de nanocristaux	Faible (MEB-FEG)
A13	8	0,3	15	1,3	chukanovite	Carbonate de fer	Faible (MEB-FEG)
A14	8	0,3	16	1,3	chukanovite	Carbonate de fer	Faible (MEB-FEG)
A15	8	0,3	14	1,3	chukanovite	carbonate de fer	Faible (MEB-FEG)
A16	38	0,3	15	6	chukanovite, espèce organique	Carbonate de fer	Faible (MEB-FEG, raman)
A17	38	0,3	15	6	chukanovite	Carbonate de fer	Faible (MEB-FEG)
A18	38	0,3	16	6	chukanovite	Carbonate de fer	Faible (MEB-FEG, raman)
A19*	38	0,3	98	6	chukanovite, goethite, ferrihydrite	Carbonate de fer recouvert de nanocristaux	Faible (MEB-FEG)
A20	395	0,3	109	47	chukanovite	Carbonate de fer	Faible (MEB-FEG)
A21*	395	0,3	109	47	chukanovite	Non observé	Non détecté
A22*	395	0,3	109	47	chukanovite	Non observé	Non détecté
A23	395	0,3	244	47	chukanovite	Carbonate de fer	Faible (MEB-FEG)
A24	697	0,3	340	86	chukanovite, traces ferrihydrite	Carbonate de fer recouvert de nanocristaux	Faible (MEB-FEG)
A25	697	0,3	340	86	chukanovite	Carbonate de fer	Faible (MEB-FEG)
A26	697	0,3	340	86	chukanovite, traces ferrihydrite	Carbonate de fer recouvert de nanocristaux	Faible (MEB-FEG)
A27	697	0,3	340	86	chukanovite	Carbonate de fer	Faible (MEB-FEG)
A28*	1088	1	109	47	chukanovite	Carbonate de fer	Faible (MEB-FEG)
A29*	1088	1	109	47	chukanovite,lépidocrocite, goethite	Carbonate de fer recouvert de nanocristaux	Non détecté
A30*	1088	1	109	47	chukanovite	Non observé	Non détecté
A31	1088	1	244	47	chukanovite	Carbonate de fer	Elevée (MEB-FEG)
A32	1918	1	340	86	Chukanovite	Carbonate de fer	Elevée (MEB-FEG, raman)
A33	1918	1	340	86	Chukanovite	Carbonate de fer	Elevée (MEB-FEG, raman)
A34	1918	1	340	86	Chukanovite	Carbonate de fer	Elevée (MEB-FEG, raman)
A35	1918	1	340	86	Chukanovite	Carbonate de fer	Elevée (MEB-FEG, raman)

*Echantillons qui ont subi une perte de l'atmosphère contrôlée avant l'analyse par spectroscopie Raman

III.2 Vitesses de corrosion

III.2.1. Solutions désaérées sans carbonates

Sans irradiation

Les vitesses moyennes de corrosion des différents échantillons ont été évaluées par des mesures de perte de masse après desquamation. La Figure 72 représente l'évolution de ces vitesses en fonction du temps pour l'ensemble des échantillons non irradiés en eau désaérée sans carbonate. Celle-ci diminue rapidement et passe sous le µm/an à partir de 43 j. Ceci correspond à ce qui est relevé dans la littérature pour ce milieu [3, 24].

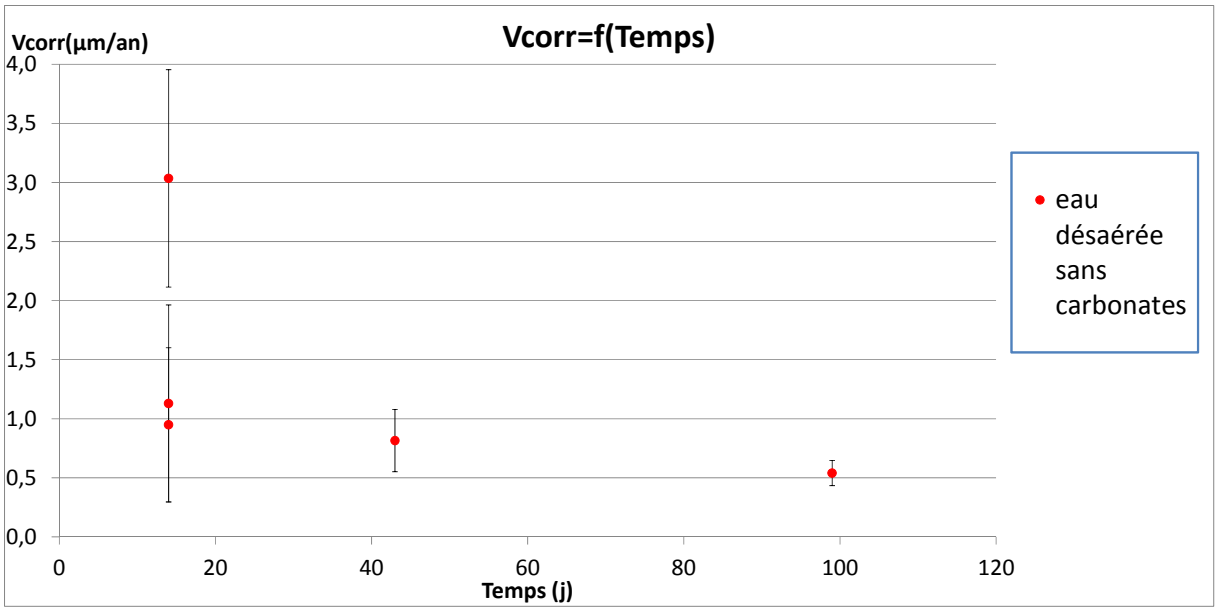


Figure 72: Vitesses de corrosion des échantillons non irradiés en eau pure en fonction du temps d'expérimentation

Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la dose cumulée à 15 jours d'expérience

La Figure 73 représente les vitesses de corrosion des échantillons non irradiés et irradiés à 0,3 kGy.h^{-1} en fonction de la dose cumulée à un temps d'expérimentation court fixe (15 $^{+}/_{-}$ 1 jours). On observe que la vitesse de corrosion à partir d'une certaine dose cumulée (38 kGy) atteint environ 5 µm/an et est légèrement supérieure à celle sans irradiation. A des doses cumulées plus faibles (8 kGy) réalisées avec le même débit de dose, qu'à 38 kGy, la vitesse mesurée n'est pas significativement plus élevée que sans irradiation.

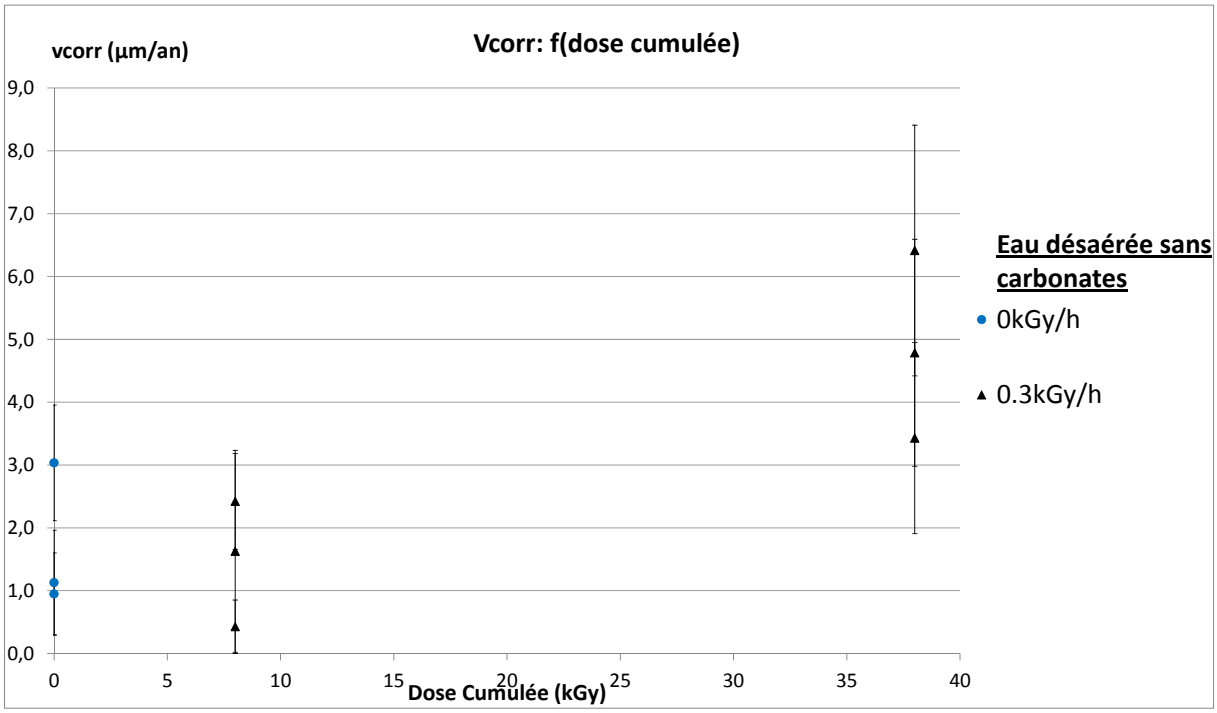


Figure 73: Vitesses des échantillons expérimentés en eau pure 15 jours en fonction de la dose cumulée

Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la dose cumulée à 99 jours d'expérience

A 99 jours d'expérience, on observe que les échantillons irradiés au plus haut débit de dose (1 kGy/h) et à la plus grande dose cumulée (830 kGy), malgré une différence pour les deux échantillons mesurés ont des vitesses de corrosion significativement plus élevées que les échantillons non irradiés ou moins irradiés (Figure 74). Aux doses cumulées et débit de dose plus faibles (0,3 kGy/h), il n'y a pas de différence notable avec les échantillons non irradiés.

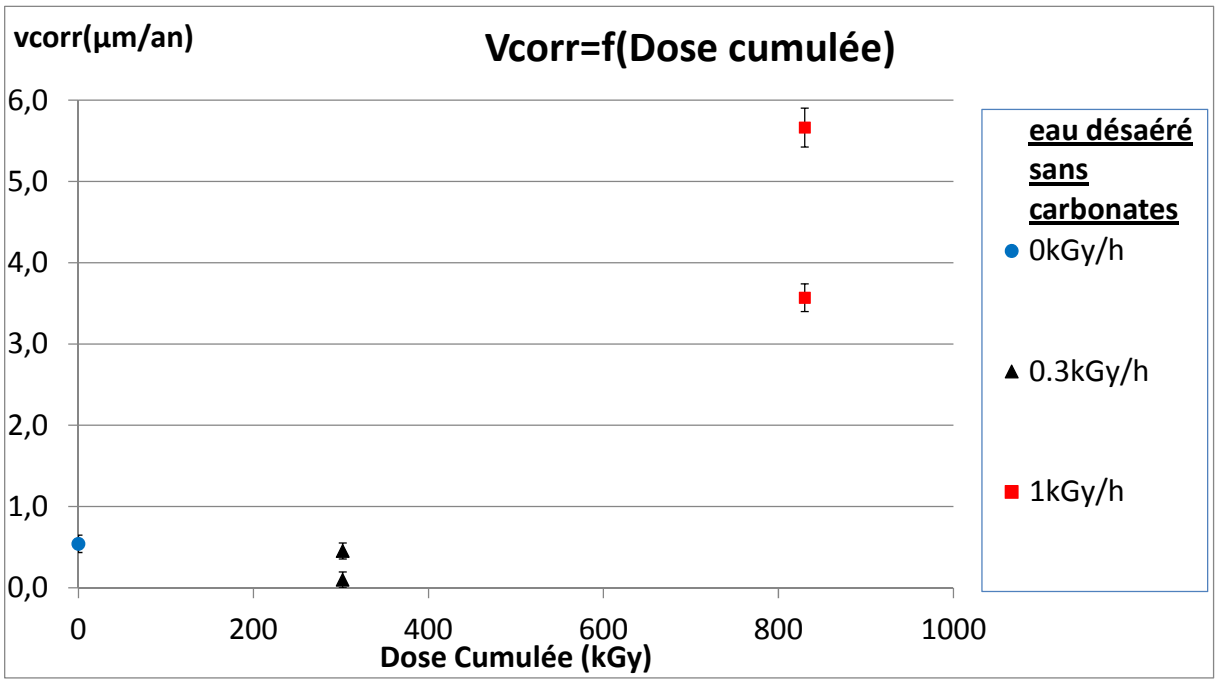


Figure 74: Vitesses de corrosion des échantillons à 99 jours en eau désaérée pure en fonction de la dose cumulée

III.2.2. Solutions désaérées avec carbonates

Sans irradiation

La Figure 75 représente l'évolution de la vitesse moyenne de corrosion en fonction du temps pour l'ensemble des échantillons non irradiés. On observe que pour les échantillons non irradiés si cette vitesse moyenne de corrosion est relativement élevée pour les temps très courts (environ 6 µm/an pour 15 jours), elle diminue relativement rapidement en fonction du temps pour atteindre 2 µm/an au bout de 100 jours. Après 200 jours d'expérience la vitesse chute en dessous du µm/an voire de 0,5 µm/an pour certains échantillons. Ces valeurs sont cohérentes par rapport à la littérature [24-25, 85].

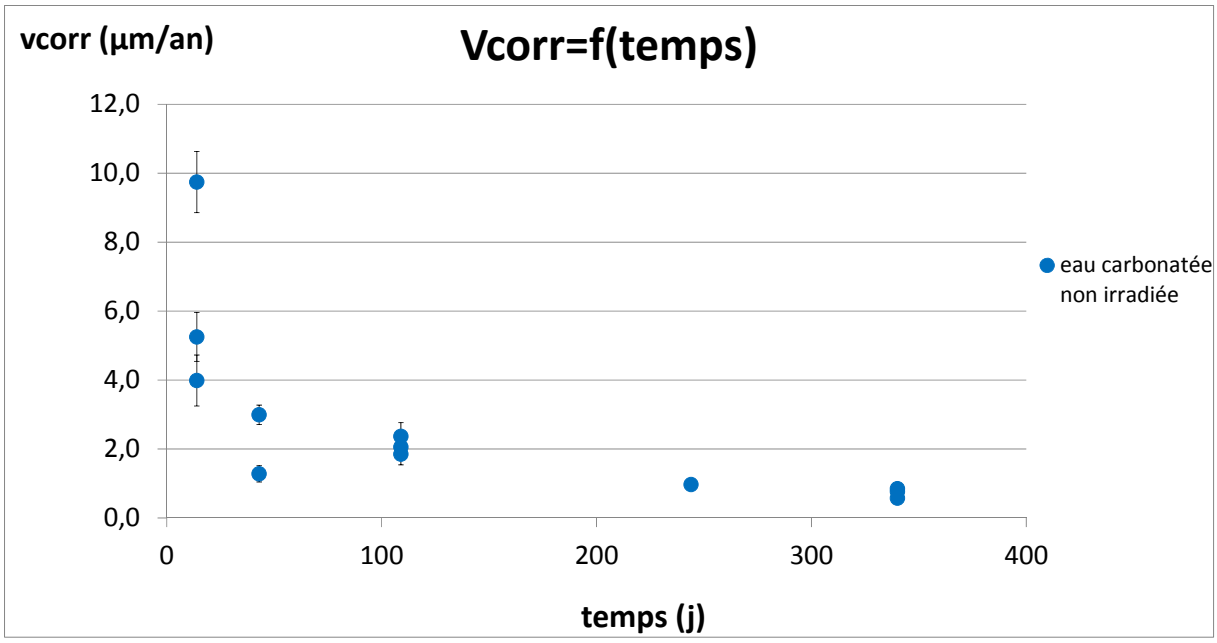


Figure 75: Vitesses de corrosion des échantillons non irradiés en fonction du temps d'expérimentation

Vitesses de corrosion en fonction de la dose cumulée à 15 jours d'expérience

Aux temps courts, les vitesses de corrosion des échantillons irradiés et non irradiés sont comparables quelle que soit la dose cumulée (8 et 39 kGy). L'importante erreur sur la mesure ne permet pas de confirmer sans ambiguïté la légère augmentation de vitesse avec la dose cumulée que suggère cependant la Figure 76.

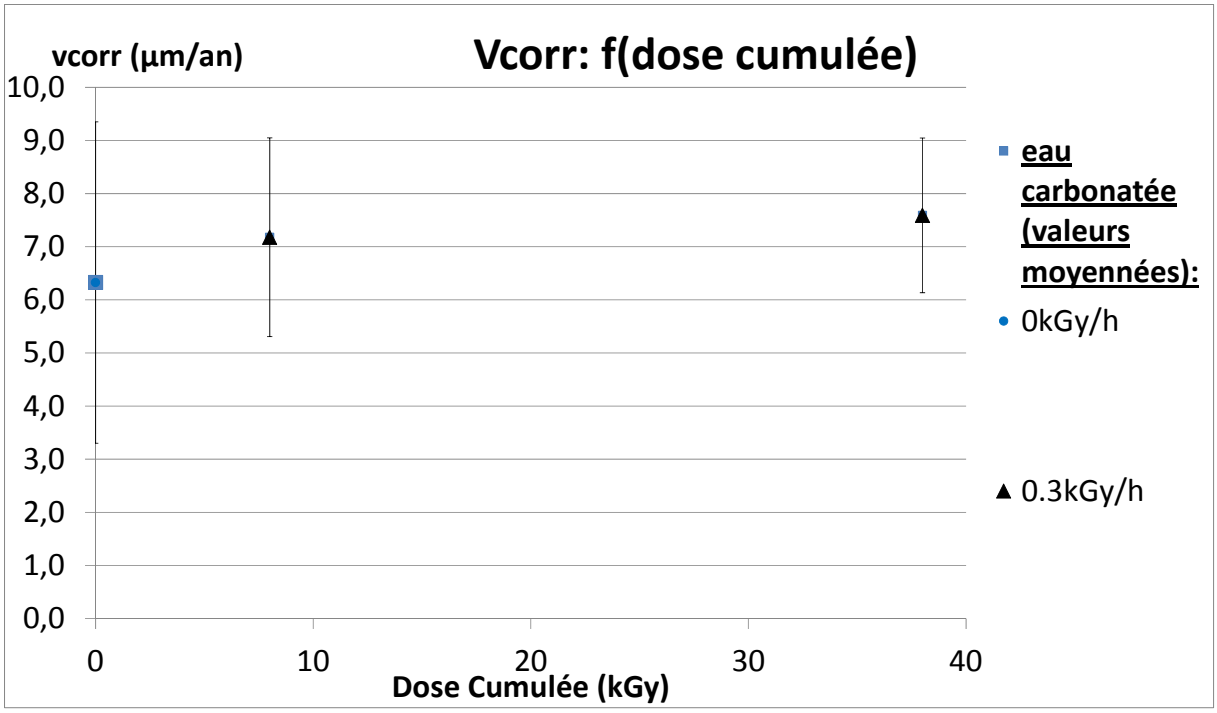


Figure 76: Vitesses moyennées sur trois coupons des échantillons expérimentés 15jours en fonction de la dose cumulée

Vitesses de corrosion en fonction de la dose cumulée à 109, 244 et 340 jours d'expérience

Les Figure 77 à 79 représentent les vitesses moyennes de corrosion suivant la dose cumulée aux temps suivants 109 j, 244 j et 340 j. On observe que les vitesses de corrosion augmentent nettement avec l'irradiation, et ce, pour les trois durées de corrosion. Pour 109 jours de corrosion cet effet est faible mais supérieur à la précision des mesures : la vitesse passe de 2,0 µm/an à 2,8µm/an. En revanche il est beaucoup plus net à 244 jours où la vitesse passe de 1 à 3 µm/an en augmentant continument de 0 à 1 kGy/h. L'effet est également très net à 340 jours où l'on passe de 0,7 µm/an sans irradiation à 1,7 µm/an à 1 kGy/h.

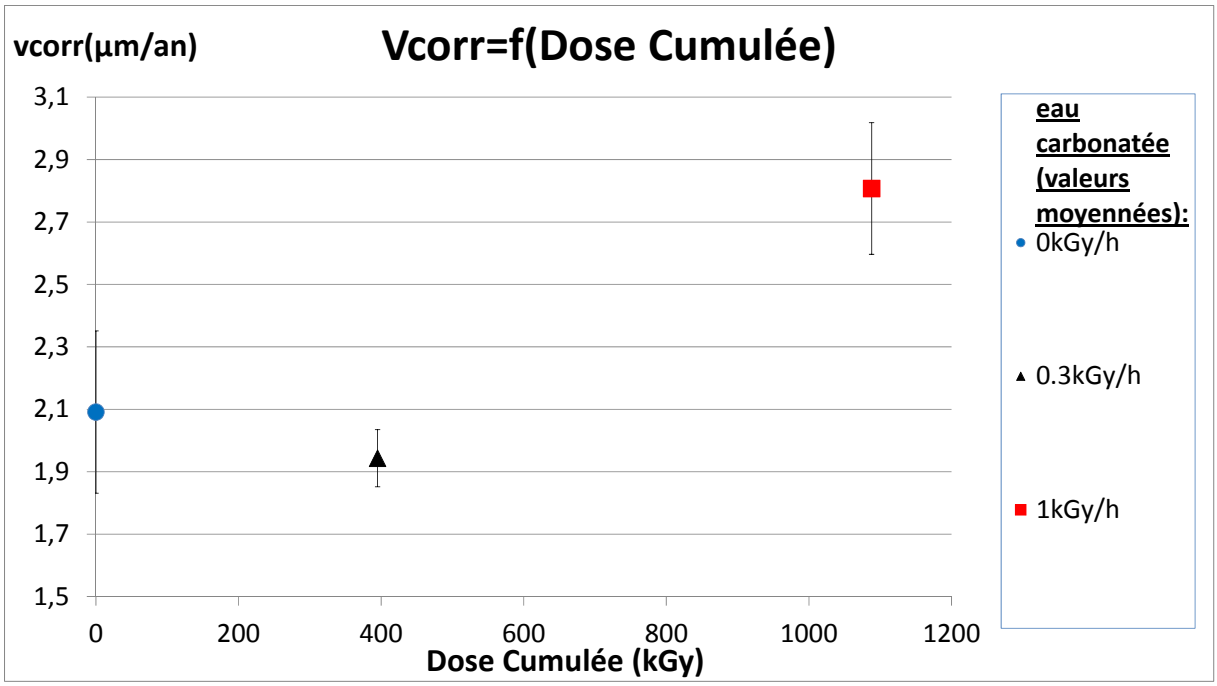


Figure 77:Vitesses moyennées de corrosion (sur deux ou trois coupons) des échantillons à 109 jours en fonction de la dose cumulée

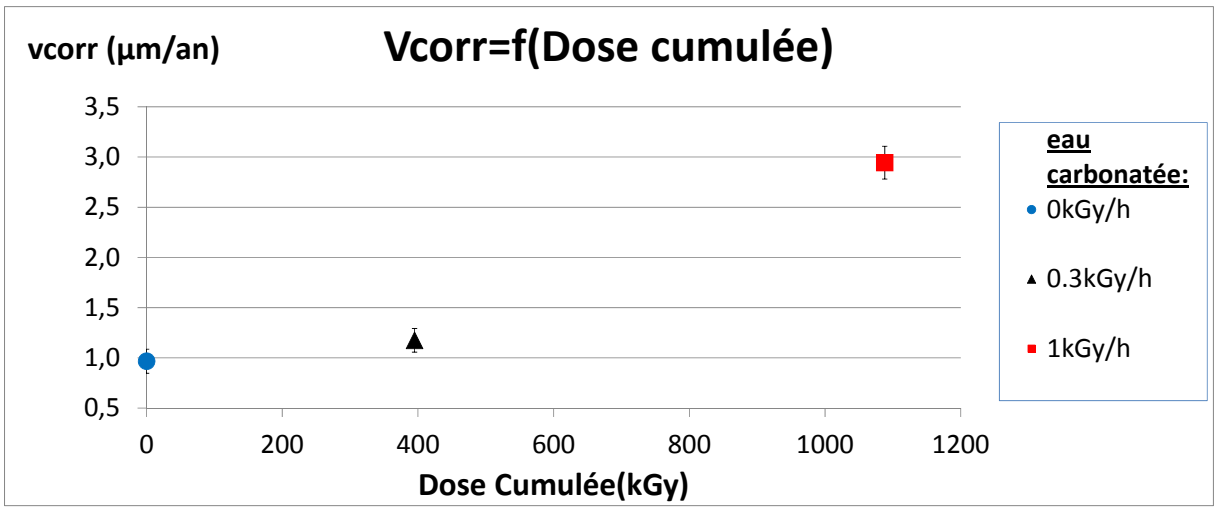


Figure 78: Vitesses de corrosion des échantillons à 244 jours en fonction du débit de dose

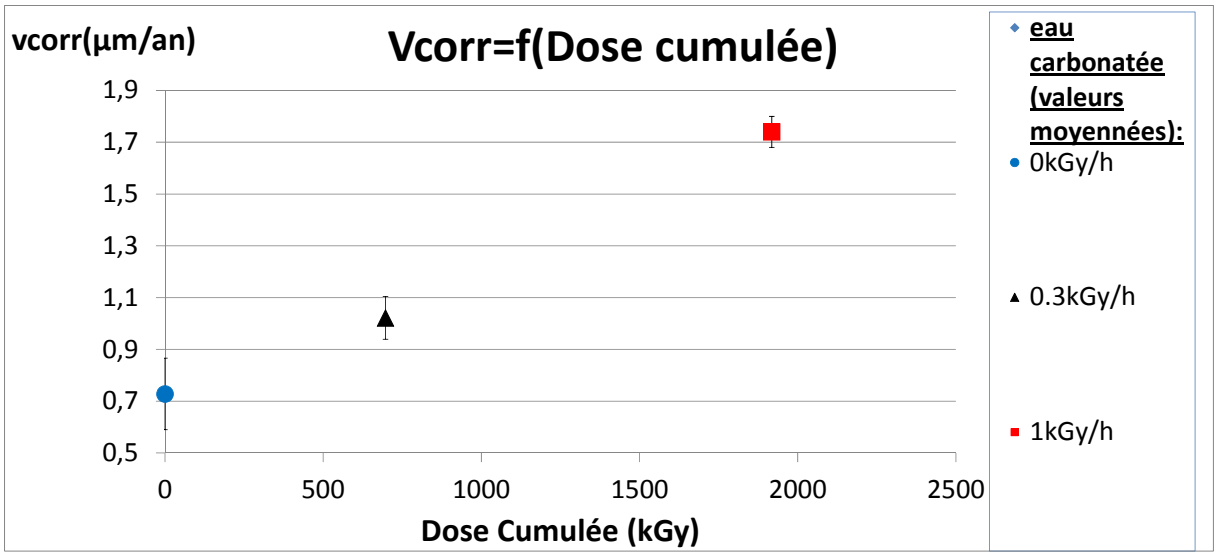


Figure 79: Vitesses moyennées de corrosion (sur trois coupons) des échantillons à 340 jours en fonction du débit de dose

Solution avec carbonates : bilan sur l'ensemble des expérimentations

L'allure de l'évolution de la vitesse de corrosion est cohérente par rapport à la littérature (diminuant rapidement dans un dans un premier temps entre 15 et 43 jours et plus lentement dans un second temps jusqu'en dessous de 2 µm/an). Pour un débit de dose de 0,3 kGy/h on ne détecte une différence significative de vitesses de corrosion entre échantillon non irradié et irradié qu'à partir d'une certaine durée de corrosion qui se situe entre 244 et 340 jours. En revanche, à un débit de dose de 1 kGy/h les vitesses mesurées sont systématiquement supérieures à celles des échantillons non irradiés et irradiés à 0,3 kGy/h et non irradiés (Figure 80).

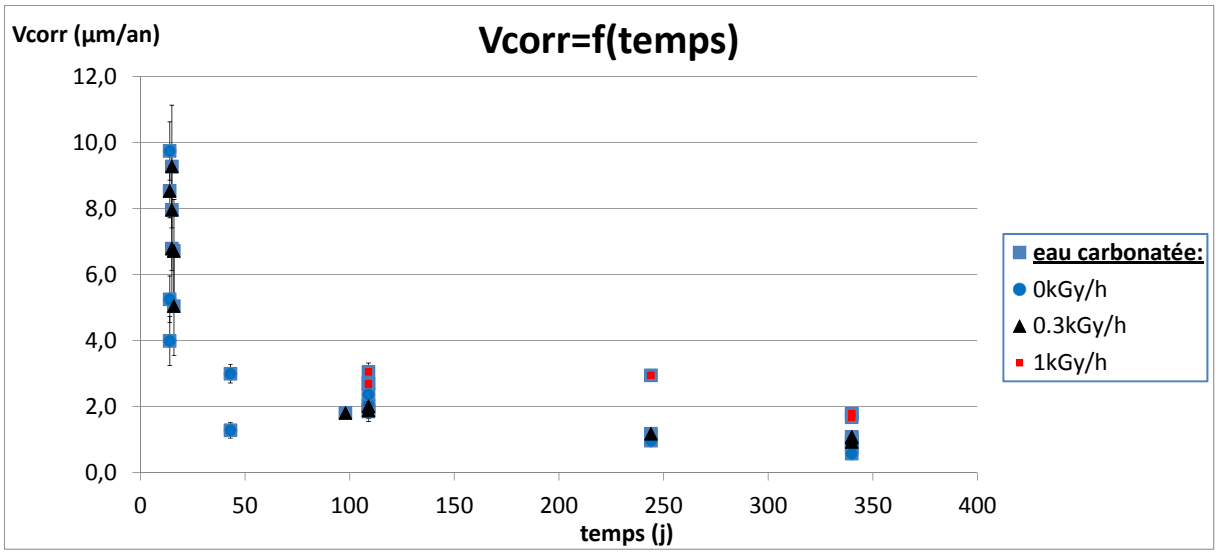


Figure 80: Vitesses de corrosion des échantillons carbonatés sur la durée de l'expérience en fonction du temps

Afin de rendre plus nette ces différences, on définit les rapports $R_{D0,\,3\,;t}$ et $R_{D1\,;t}$ par respectivement les équations suivantes :

$$RD0{,}3;t = \frac{vcorr\ moyen\ \text{à}\ l'instant\ t\ irradié\ \ \text{à}\ O,3kGy/h}{vcorr\ moyen\ \text{à}\ l'instant\ t\ non\ irradié}$$

$$RD1;t = \frac{vcorr\ moyen\ \text{à}\ l'instant\ t\ irradié\ \ \text{à}\ 1kGy/h}{vcorr\ moyen\ \text{à}\ l'instant\ t\ non\ irradié}$$

Les valeurs de $R_{D0,\,3\,;t}$ et $R_{D1\,;t}$ sont reportées dans le Tableau 15. On observe que, $R_{D1,t}$ est supérieur à 1, ce qui signifie que l'irradiation à 1 kGy/h augmente la vitesse de corrosion pour toutes les durées d'expérimentation étudiées. $R_{D0.3,t}$ ne devient supérieur à 1 qu'à partir d'une certaine durée.

Tableau 15: Valeurs de $R_{D0.3}$ et R_{D1} en fonction de la durée d'expérimentation

t(jours)	$R_{D0,3}$	R_{D1}
109	0.9	1.3
244	1.2	3.0
340	1.4	2.4

(les valeurs de $R_{D0,\,3\,;244}$ et $R_{D1\,;244}$ sont calculées à partir de une seule mesure)

III.3. Analyses de solutions

III .3.1 Evolution du pH

Solution désaérées sans carbonates avec coupons de fer

La Figure 81 représente les mesures pH des solutions désaérées sans carbonate en fonction de la dose (pH initiaux des solutions autour de 6,5). A l'exception des échantillons irradiés à 830 kGy, le pH varie peu et reste autour de 7 après ouverture du tube. A 830 kGy, le pH devient acide (pH entre 5 et 6). Cependant, au vu de l'aspect émulsionné de ces derniers échantillons cette mesure peut être sujette à caution.

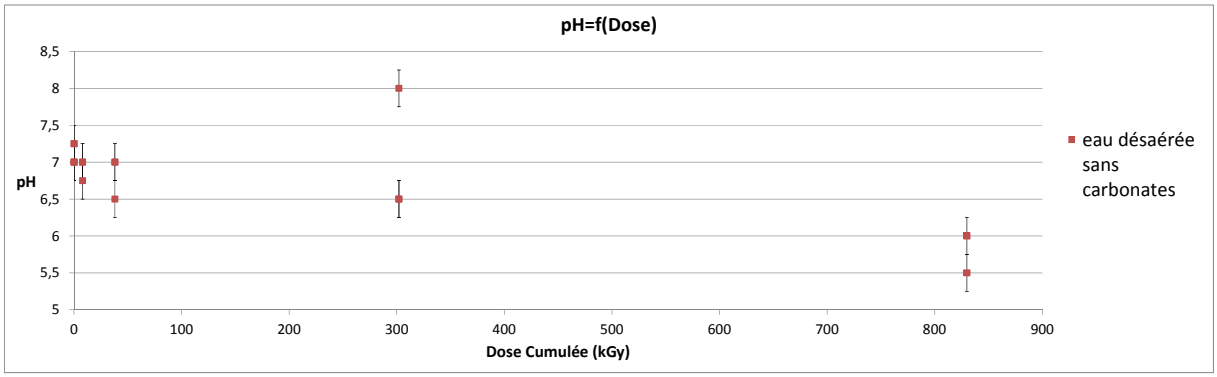


Figure 81: pH finaux des solutions désaérées sans carbonates

Solutions désaérées carbonatées sans coupons de fer

Lors de la préparation des solutions avec carbonate en boîte à gant, une atmosphère ayant une teneur à 6 % en dioxyde de carbone est utilisée pour maintenir la concentration en carbonate en solution à 10^{-2} M. La concentration en ion H_3O^+ est commandée par la pression partielle en dioxyde de carbone et la teneur en ion hydrogénocarbonate selon la relation suivante :

$$[H3O^+] = Ka1 * \frac{PCO2}{\alpha[HCO3-]}$$

Avec pKa1= 6,4 et pα=-log(α)= 1,46

A pH légèrement alcalin, nous nous trouvons dans le domaine de prédominance de l'ion hydrogénocarbonate on peut donc faire l'estimation que la teneur en carbone inorganique total(CIT) est égale à la concentration des ions hydrogénocarbonate soit 10^{-2} M. Les pH des solutions carbonatées initiales devraient donc après calcul d'environ 7,1. Cette valeur est confirmée par les mesures effectuées sur les solutions[2] (voir Tableau 16).

Par ailleurs, le pH des solutions carbonatées sans coupons de fer évolue peu dans le temps (Tableau 16) : il augmente légèrement de 0,1 à 0,4 unités à l'issue du traitement.

Tableau 16: pH des solutions carbonatées sans coupons de fer en fonction de leurs conditions d'expérience

Nom	Dose cumulée(kGy)	Débit de dose (kGy/h)	Durée d'expérimentation(j)	Durée effective d'irradiation(j)	pHinitial	pHfinal
C1	0	0	14	0	7.2+/-0.1	7.5+/-0.1
C2	0	0	43	0	7.2+/-0.1	7.6+/-0.1
C3	8	0,3	14	1,3	7.2+/-0.1	7.5+/-0.1
C4	38	0,3	15	6	7.1+/-0.1	7.2+/-0.1
C5	302	0,3	133	39	7.1+/-0.1	7.2+/-0.1

On peut également constater une légère augmentation du pH final avec les doses cumulées (respectivement 0,2 à 0,4 unités de moins pour 38 et 302 kGy par rapport aux solutions moins ou non irradiées). Ceci est peut-être la conséquence de la radiolyse qui va influer sur la pression partielle de CO_2 et la teneur en carbonate en solution et ajouter d'autres espèces tampons.

Solutions désaérées carbonatées avec coupons de fer

Le comportement du pH est significativement différent quand des processus de corrosion entrent en jeu avec l'introduction de coupons de fer. Sans irradiation, le pH des solutions augmente de plusieurs

[2] Tous les pH des solutions d'eau carbonatée ont été mesurés à l'aide d'une microélectrode pH le plus rapidement possible après ouverture du tube (à l'exception des pH des échantillons A6 à A8, A20 à A22 et A28 à A30 qui ont été mesurées à l'aide de papier pH de précision 0,5). L'ouverture des tubes s'effectue en boîte à gants sous une atmosphère d'azote pur. A l'ouverture, certaines solutions ont dégazé rapidement à cause du fait que les tubes étaient sous pression lors de l'expérimentation, ce qui pourrait avoir une influence sur la valeur de pH. Cependant, toutes les mesures pH effectuées avec l'électrode sont stables. La température lors de la prise des mesures était d'environ 20°C.

unités (de 1,2 à 2,6 unités) par rapport aux pH des solutions initiales (pH initiaux de 7,2 à 7,3) et continue d'augmenter avec la durée de l'expérience (Figure 82).

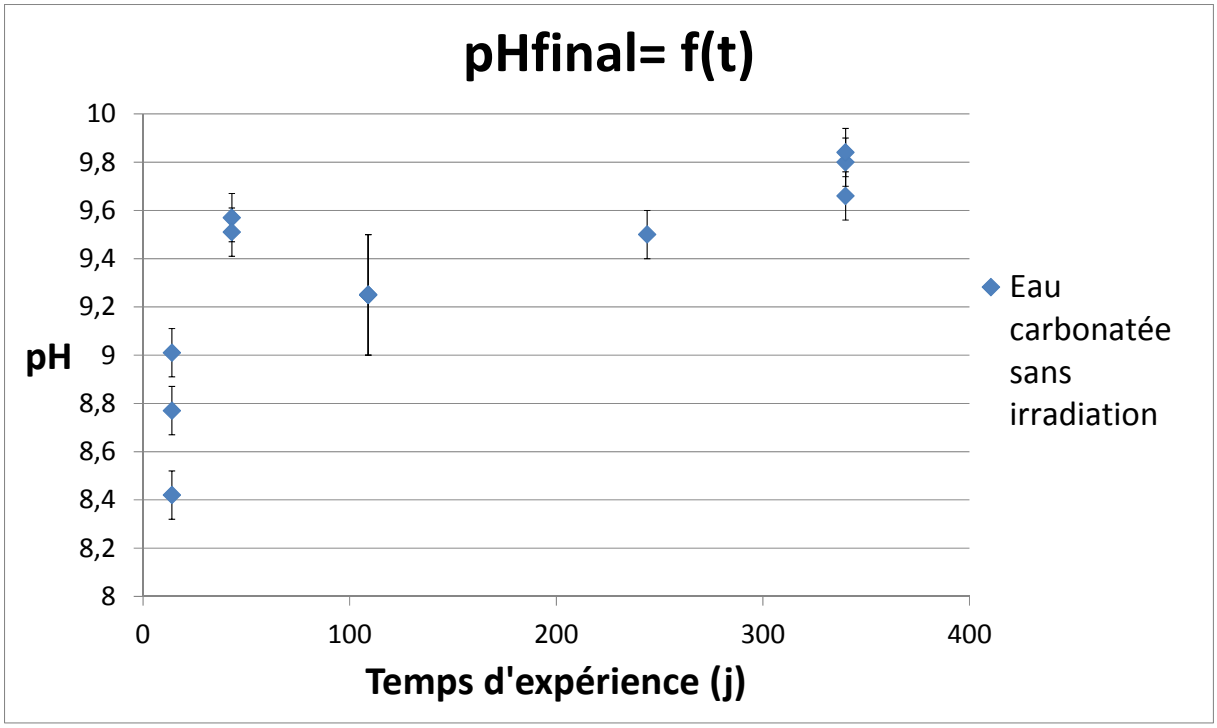


Figure 82: pH finaux des solutions carbonatées non irradiées contenant des coupons de fer suivant la durée d'expérimentation

Cette augmentation est liée d'une part au réarrangement de l'équilibre acido-basique des espèces carbonatées en solution consommant des ions H_3O^+ (cf. paragraphe précédent) et pourrait d'autre part être liée à l'augmentation de la pression totale dans les tubes engendrée par le dihydrogène produit par la corrosion. En effet, si la pression totale augmente, la pression partielle de dioxyde de carbone, qui est définit par la loi de Dalton (on considère le gaz comme parfait), va diminuer ; donc le pH va augmenter, et ce, proportionnellement à la corrosion (plus il y a de fer métal oxydé en ions ferreux, plus il y aura de dihydrogène produit).

Le comportement du pH est tout à fait différent en présence d'irradiation : il diminue avec la dose cumulée passant d'un milieu basique initial sans irradiation (pH 9,8) à un milieu légèrement acide (pH 6,6) à 1918 kGy (Figure 83). En présence de fer en milieu carbonaté désaéré, la radiolyse semble donc influer sur le pH. Ceci pourrait être dû à une variation de pression partielle de dioxyde de carbone, de la teneur en carbonate en solution et de la teneur en d'autres espèces tampons type organique par rapport aux expériences en eau carbonatée irradiée sans coupons de fer.

.

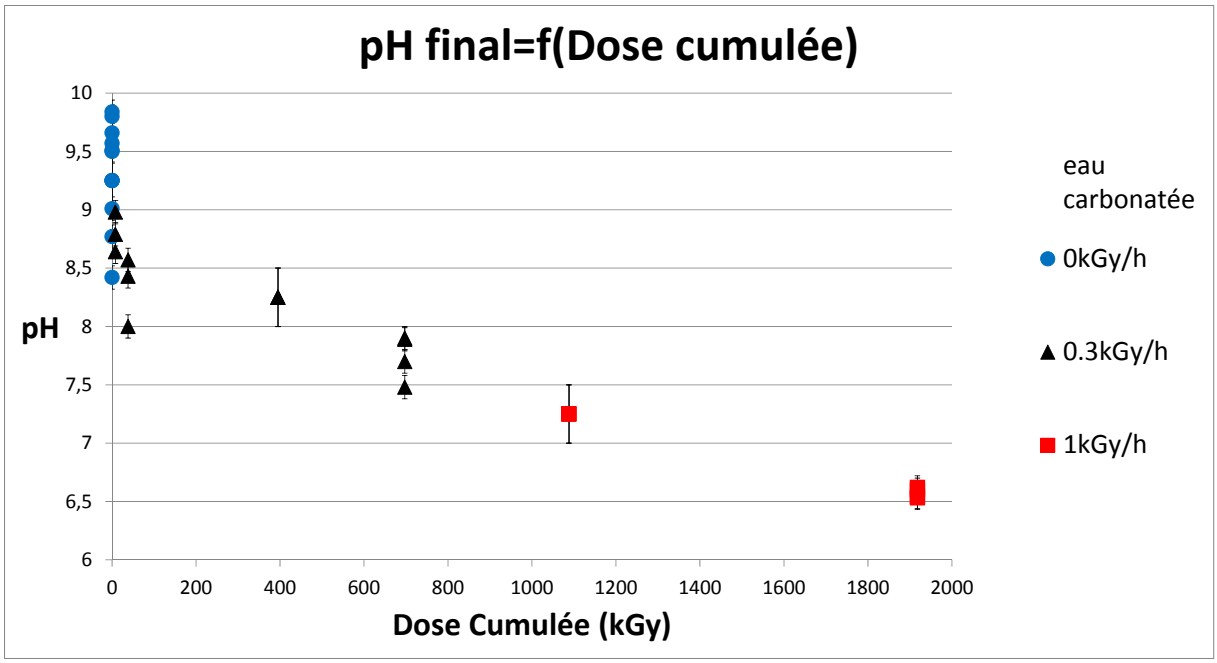


Figure 83:pH finaux des solutions carbonatées contenant des coupons de fer suivant la dose cumulée

III.3.2. Mesure de Carbone Inorganique Total (CIT)

Solutions désaérées carbonatées sans coupon de fer

La Figure 84 représente l'évolution du CIT des solutions désaérées carbonatées sans coupon de fer en fonction de la dose cumulée (la précision des mesures est le mg/dm^3). Il n'y a pas de différence significative entre le CIT des échantillons non irradiés et irradiés et les valeurs sont de l'ordre de grandeur de la valeur initiale (10^{-2} à 10^{-3}M).

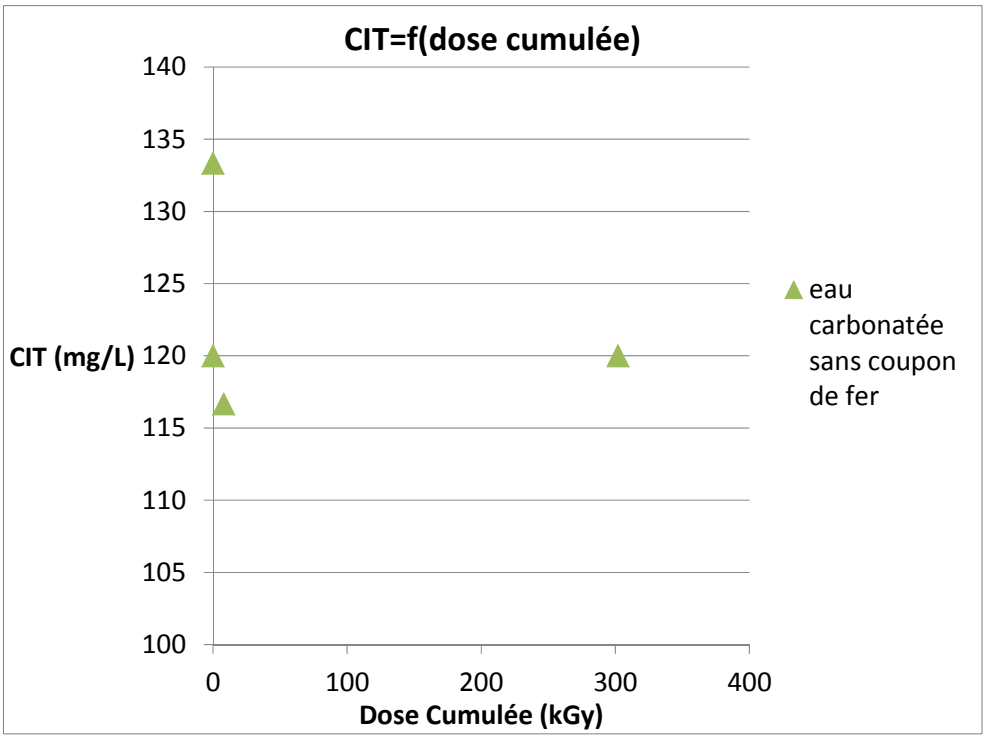


Figure 84: Evolution du CIT des solutions d'eau désaérées carbonatées sans coupon de fer en fonction de la dose

Solutions désaérées carbonatées avec coupon de fer

De la même manière que la tendance observée pour le pH, le CIT des solutions désaérées carbonatées avec un coupon de fer diminue rapidement avec la dose cumulée jusqu'à passer sous le seuil de détection de la méthode de mesure (1 mg/dm^3) à partir de 697 kGy (Figure 85). Cette diminution peut être liée d'une part à la formation des produits de corrosion (précipitation des carbonates en chukanovite), consommatrice de carbonates, et d'autre part à la radiolyse.

Cette diminution de la teneur en carbonate pourrait également expliquer la baisse de pH observée avec l'irradiation pour les eaux carbonatées désaérées.

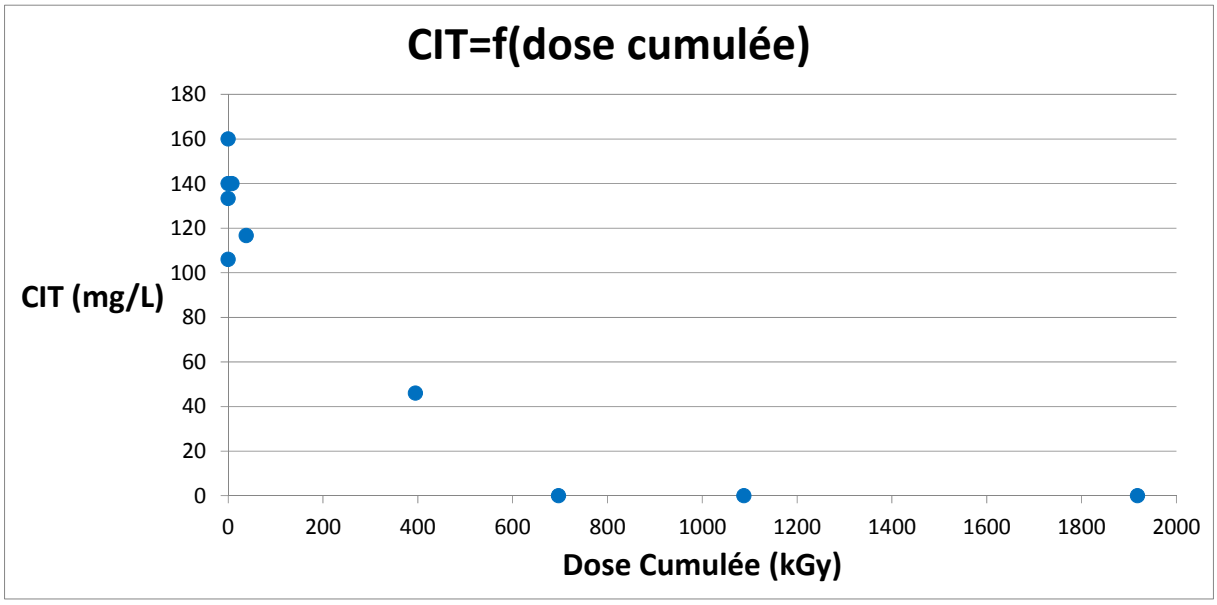


Figure 85: Evolution du CIT des solutions désaérées carbonatées avec coupon de fer en fonction de la dose

III.3.3. Mesure de Carbone Organique Total (COT)

La Figure 86 représente les mesures de COT des solutions carbonatées désaérées avec et sans fer en fonction de la dose cumulée.

On observe que, quelles que soient les conditions expérimentales d'irradiation, les valeurs de COT observés sont très élevées (de l'ordre du g/dm ^{3}). Elles sont même plus élevées que le CIT initial. Bien que cela reste inexpliqué, cela pourrait correspondre à la présence d'espèces organiques de masse molaire élevée. On notera qu'aux doses les plus élevées, les valeurs de COT sont légèrement plus faibles ce qui pourrait correspondre à une précipitation/solidification des composés organiques en solution.

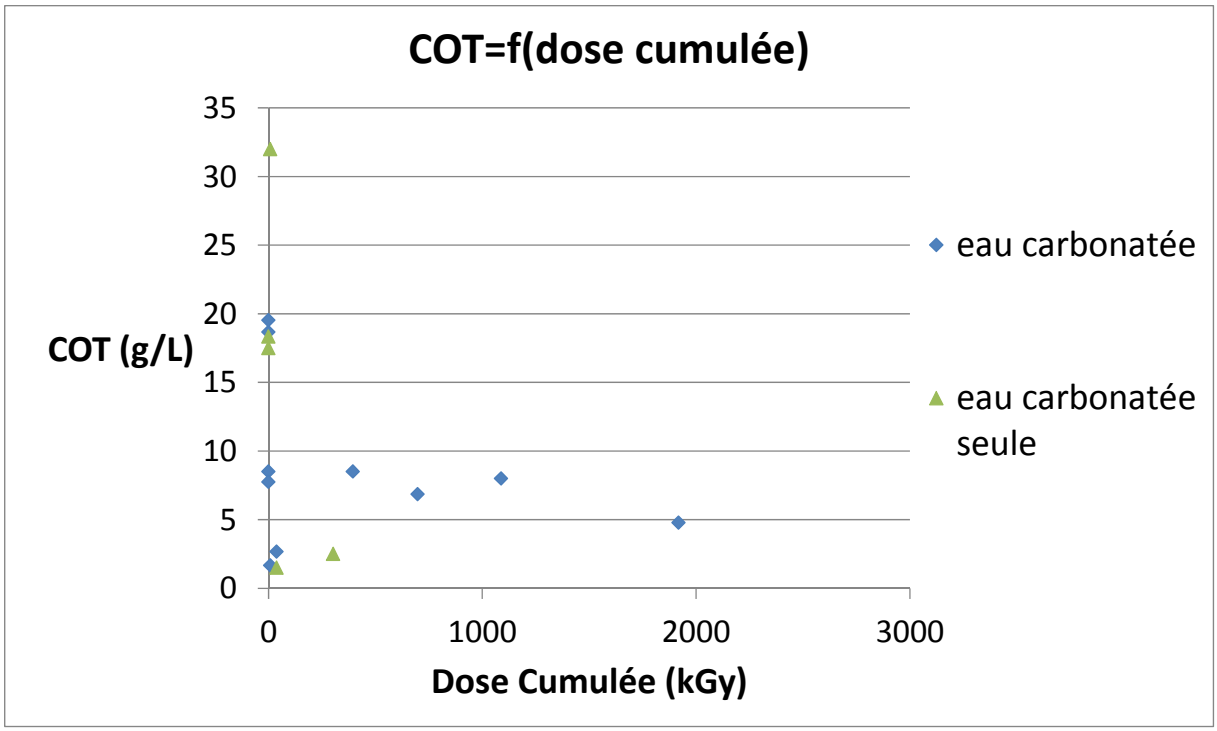


Figure 86: Evolution du COT des solutions désaérées carbonatées en fonction de la dose cumulée

III.3.4. Acides carboxyliques

Après analyses du COT, nous avons cherché à identifier les espèces organiques en solutions. A l'ouverture des récipients de stockage des solutions, une forte odeur âcre caractéristique de l'acide formique ou de l'acide acétique se dégageait des solutions.

Des analyses de dosages des acides carboxyliques par chromatographie ionique ont été réalisées sur un échantillon non irradié (A7) et deux échantillons irradiés à deux doses cumulées différentes (A21 pour 395 kGy, A29 pour 1088 kGy) pour une même durée d'expérimentation (109 j). Le dosage a été effectué pour cinq acides carboxyliques principaux qui sont : l'acide formique (HCOOH), l'acide acétique (CH3COOH), l'acide oxalique (HOOC-COOH), l'acide glutarique (HOOC-$(CH_2)_3$-COOH) et l'acide adipique HOOC-$(CH_2)_4$-COOH. De manière à tester la reproductibilité des résultats, trois analyses sont effectuées par échantillon.

Pour tous les échantillons analysés, seuls l'acide formique et l'acide acétique ont été détectés au-delà du ppm (Tableau 17). La quantité de ces acides est multipliée par un facteur d'ordre 100 pour l'échantillon irradié par rapport à l'échantillon non irradié. Il n'y a pas de variation d'ordre de grandeur entre les échantillons irradiés suivant deux doses cumulées différentes. Cependant, les valeurs présentées dans le tableau pour l'échantillon irradié à 1088 kGy sont les valeurs les plus faibles des trois jeux de mesures non reproductibles et dont seulement le jeu de valeurs les plus faibles a pu être calibré. Les valeurs indiquées pour l'échantillon irradié à 1088 kGy sont donc présentées à titre indicatif.

Tableau 17: Analyses par chromatographie ionique de l'acide formique et de l'acide acétique dans les échantillons expérimentés à 109 j

Echantillon	Dose(kGy)	temps d'expérience(j)	acide formique(ppm)	acide acétique(ppm)
A7	0	109	0.2	2.8
A21	395	109	41.6	236.9
A29	1088	109	minimum 10	minimum 154

Par ailleurs, sur les chromatogrammes des échantillons irradiés, des pics mineurs non attribués sont distincts pour la plage de temps de rétention étudiée (4 pics pour A21, 3 pics pour A29). Il reste donc des espèces inconnues en solution, et il se pourrait qu'il y en ait encore plus si l'on étend la plage d'étude de temps de rétention.

III.3.4. Mesure de fer total en solution

Solution désaérées sans carbonates sans irradiation

Les dosages du fer total en solution des différents échantillons ont été réalisés (précision de 10^{-5} M), ils correspondent à la concentration massique de la somme des ions ferreux et des ions ferriques présents en solution. La Figure 87 représente l'évolution du fer total en solution en fonction du temps pour l'ensemble des échantillons non irradiés en eau désaérée sans carbonates. On observe que sans irradiation, la concentration en fer dissout dans la solution ne varie que très peu et reste faible (entre 0,1 et 0,2 mM), ce qui est cohérent par rapport aux faibles vitesses de corrosion et aux pH invariants de ces échantillons non irradiés.

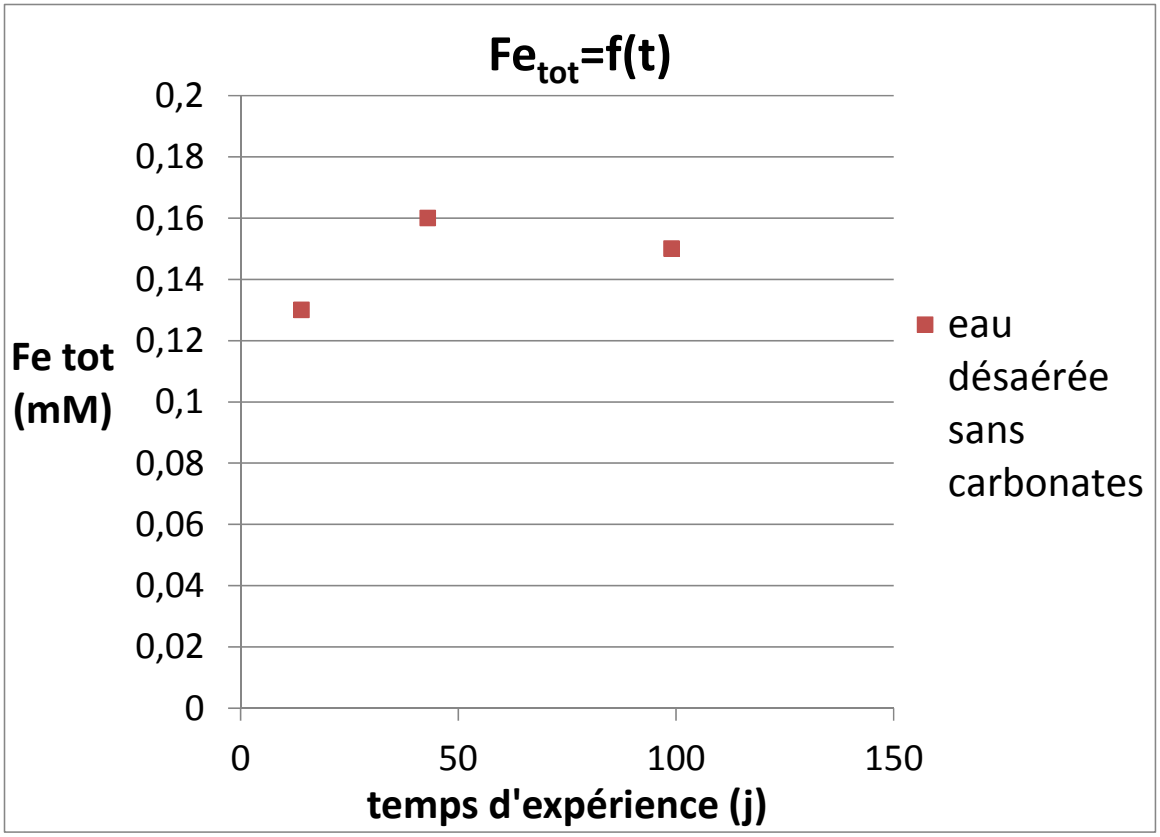


Figure 87: Fer total en solution des échantillons d'eau désaérée sans carbonates non irradiée suivant la durée d'expérimentation

Mesure du fer total en solution en fonction de la dose cumulée

La Figure 88 représente les mesures de fer total en solution des échantillons d'eau désaérée sans carbonates en fonction de la dose cumulée. De 8 à 308 kGy, on observe que la teneur en fer augmente légèrement avec l'irradiation (jusqu'à 1,8 mM pour 308 kGy). A 830 kGy, il y a une très forte augmentation de la teneur en fer dans la solution (34 mM) ce qui semble cohérent avec l'augmentation de la vitesse de corrosion, de l'acidification de la solution et l'aspect des échantillons les plus irradiés.

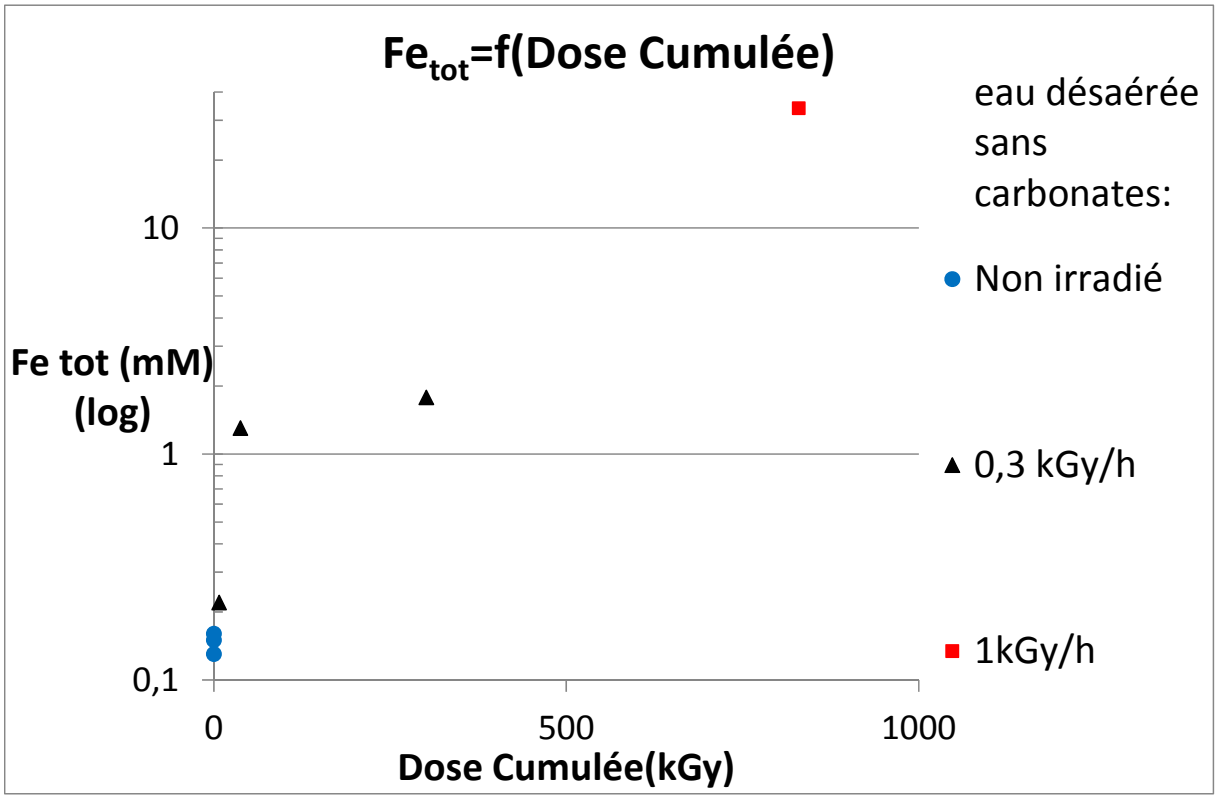


Figure 88: Fer total en solution des échantillons d'eau désaérés sans carbonates suivant la dose cumulée

Solution désaérées carbonatées sans irradiation

La Figure 89 montre les mesures des dosages du fer en solution sans irradiation en milieu désaéré carbonaté. On remarque que la teneur en fer total en solution augmente légèrement avec le temps d'expérience jusqu'à atteindre des valeurs de 1,9 à 2,9 mM au-delà de 100 jours d'expérience. Ces mesures semblent plus fortement corrélées à l'évolution de la vitesse de corrosion de ces échantillons plutôt qu'à l'évolution du pH (qui n'augmente que légèrement selon la durée d'expérience (environ 1 unité)).

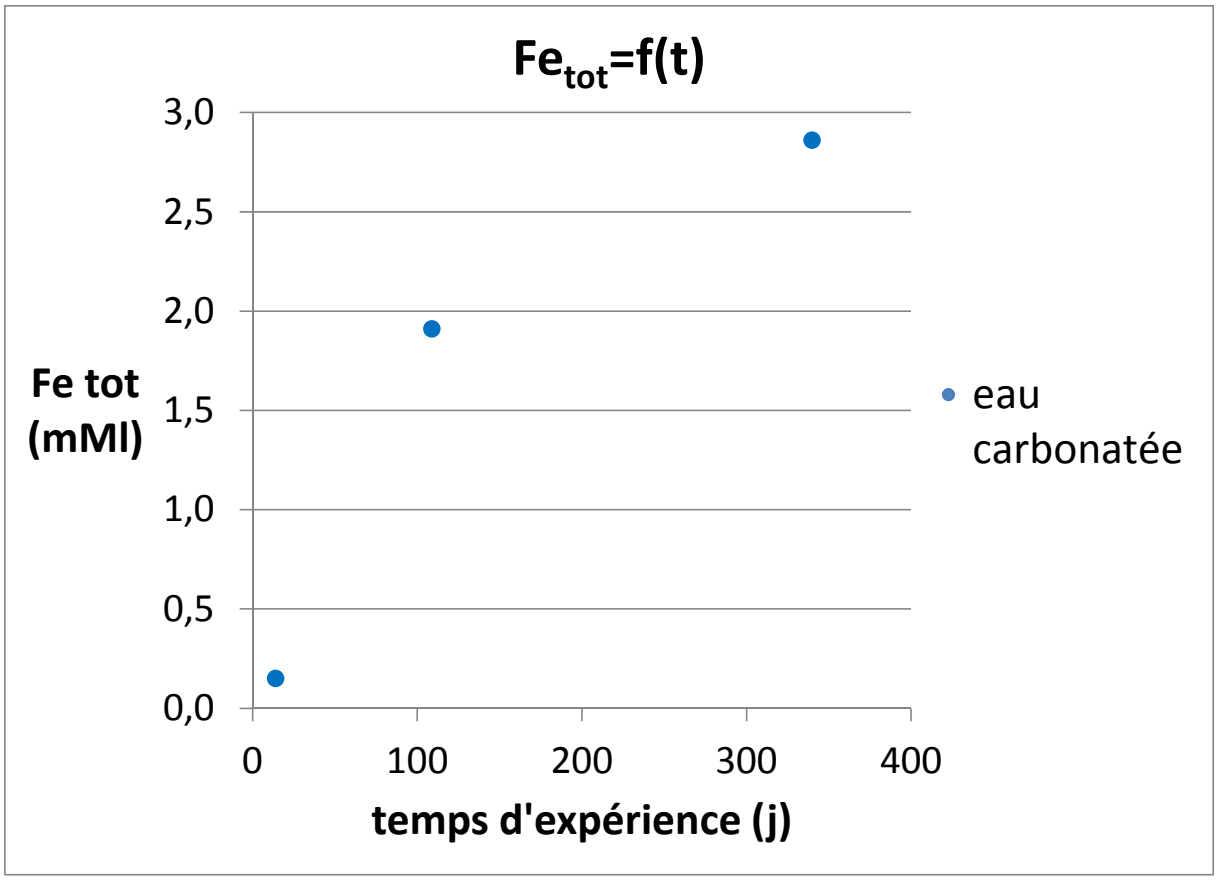


Figure 89: Fer total en solution des échantillons d'eau désaérée carbonatée non irradiée suivant la durée d'expérimentation

Mesure du fer total en solution en fonction de la dose cumulée

Les mesures de fer total en milieu carbonaté désaéré sen fonction de temps et selon le débit de dose sont représentées par la Figure 90. On notera qu'il y a peu de différences entre les valeurs mesurées pour les échantillons expérimentés à 0,3 kGy/h et celle des échantillons non-irradiés. Cependant, on observe que la teneur en fer total augmente avec la dose cumulée et devient relativement élevée au-delà du MGy. Cette augmentation de la teneur en fer total avec l'irradiation semble être corrélée en particulier à la baisse du pH comme le montre la Figure 91.

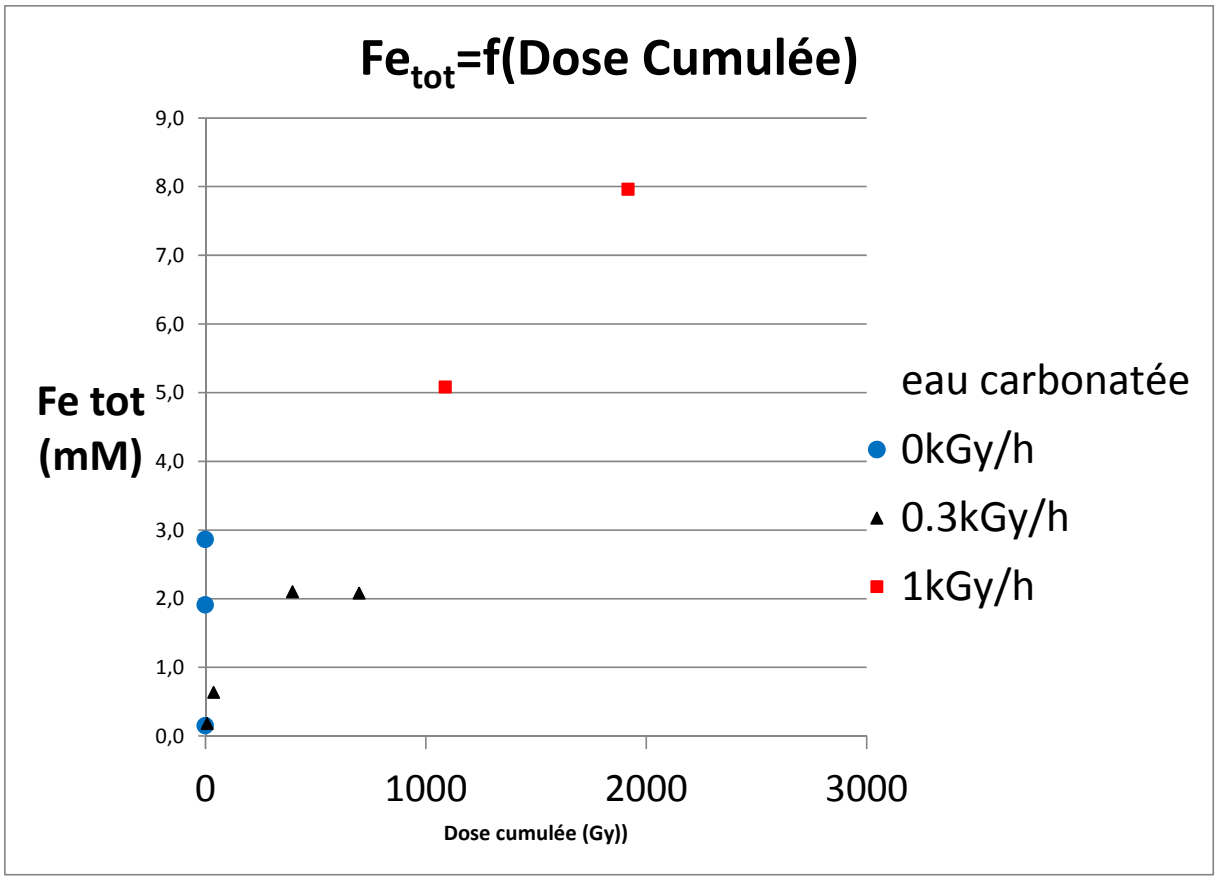


Figure 90:Fer total en solution des échantillons d'eaux désaérées carbonatées suivant la dose cumulée

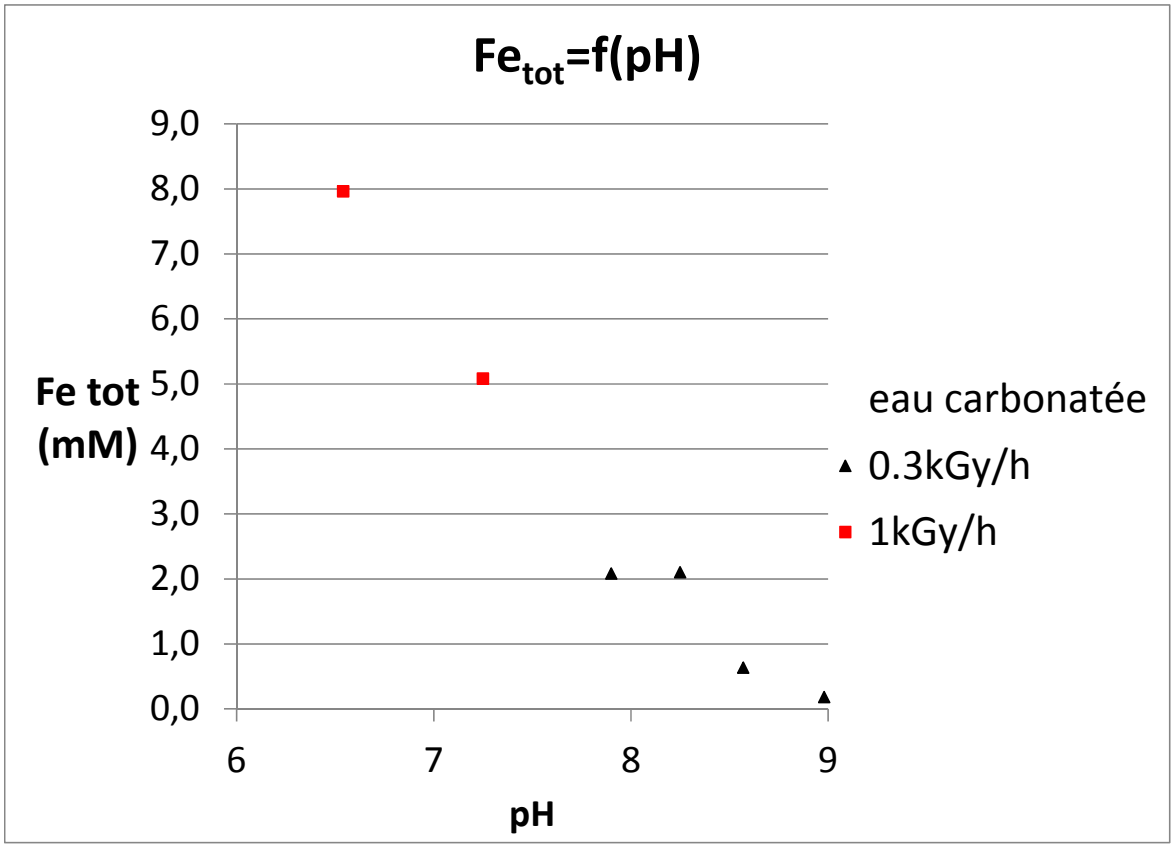


Figure 91: Fer total en solution des échantillons irradiés en eau désaérée carbonatée suivant le pH final des solutions

III.4 Analyses de gaz

Des analyses des ciels gazeux des échantillons ont été réalisées par GC (échantillon non irradié) et par GC-MS (échantillons irradiés) ont été réalisées sur les trois échantillons présentés dans le Tableau 18. Elles nous permettent d'évaluer qualitativement et quantitativement les gaz issus du processus de corrosion ainsi que les gaz radiolytiques avec et sans irradiation et pour deux débits de doses différents. On notera qu'il y a un biais de durée d'expérimentation entre l'échantillon témoin non irradié et les échantillons irradiés, en effet, l'analyse par GC-MS de l'échantillon A9 ayant échoué, il a fallu prendre un échantillon non irradié avec une durée d'expérimentation plus courte (A4).

Tableau 18 : Récapitulatif des conditions d'expérimentations des échantillons pour les analyses de gaz

Nom	Dose cumulée (kGy)	Débit de dose (kGy/h)	Durée d'expérimentation (j)	Durée effective d'irradiation (j)	Analyse de gaz
A4	0	0	43	0	GC à 43 j
A23	395	0.3	244	47	GC-MS à 223 j
A31	1088	1	244	47	GC-MS à 223 j

III.4.1. Echantillon non irradié

La pression totale mesurée dans le tube de l'échantillon non irradié expérimenté 43 jours est inférieure à la pression atmosphérique et est comprise entre 0,169 et 0,849 bars (169 et 849 hPa)[3] . Le Tableau 19 donne les pressions partielles de chaque gaz détecté dans cet échantillon.

Tableau 19: Pression partielle des gaz détectés dans l'échantillon non irradié A4 (43 j)

Espèce	Dihydrogène H2	Méthane CH4	Monoxyde de carbone CO	Diazote N2	Ethane C2H6	Dioxygène O2	Acétaldehyde CH3CHO	Dioxyde de carbone CO2	Total
Pression partielle (hPa)	123.9	1.3	2.6	entre 0 et 494.3*	2.2	entre 25.2 et 211.3*	6.1	7.8	entre 169 et 849

*erreur due à l'air résiduel

Si on considère l'Equation 1 de corrosion :

$$Fe + 2HCO_3^- \rightarrow Fe^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2$$

Equation 1: Réaction globale de corrosion du fer en milieu anoxique carbonaté

La quantité de matière de dihydrogène est égale à la quantité de fer métallique corrodé. En considérant les résultats de perte de masse pour cet échantillon, cette quantité serait de $8{,}1^{+}/_{-}0{,}4 \times 10^{-6}$ mol pour l'échantillon A4. La quantité de dihydrogène mesurée est du même ordre de grandeur même si elle est légèrement inférieure : $3{,}10 \times 10^{-6}$ mol. On peut expliquer cette légère différence par le gaz dissous non détecté par l'analyse de gaz et par une possible recombinaison du dihydrogène. En effet, on peut noter qu'outre le dihydrogène généré par la réaction cathodique de corrosion et le dioxyde de carbone traduisant l'équilibre acido-basique des espèces carbonatées en solution, du monoxyde de carbone et des gaz organiques (méthane, éthane et acétaldéhyde) sont

[3] L'erreur sur la mesure de pression est grande car l'air résiduel calculé présente des incertitudes liés au vide effectué lors du soudage, au vide effectué lors de la mesure, à la teneur en air résiduel de la boîte à gants (de l'ordre de quelques centaines de ppm) et des gaz de l'air résiduel de la boîte à gants piégé dans la solution lors du refroidissement par l'azote liquide. Cependant, les teneurs des gaz autre que le dioxygène et l'azote sont de précision élevée (0,001% du volume analysé soit jusqu'à 10^{-8} mol).

détectés et représentent 1 à 7 % du volume de gaz total. Bien qu'une contamination ne soit pas à exclure, on peut supposer, au vu de la proportion plus élevée de dihydrogène que celle attendue par la seule corrosion, du confinement des échantillons et de la durée d'expérimentation, qu'un mécanisme de réduction du dioxyde de carbone par le dihydrogène en monoxyde de carbone (réaction de Dussan inverse) [106] dont l'équilibre est représenté par l'Equation 2 n'est pas à exclure, d'autant plus que le fer est connu pour être un catalyseur de cette réaction.

$$CO_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow CO(g) + H_2O(g)$$

Equation 2: Réaction de Dussan (présenté de manière inverse)

Après réduction du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone, des réactions de types Fischer-Tropsch de réduction du monoxyde de carbone en espèces organiques dont la réaction est schématisé par l'Equation 3 sont également probables, elles sont également connus par être catalysé par du fer [106].

$$(2n+1)H_2 + CO \rightarrow C_nH_{(2n+2)} + nH_2O$$

Equation 3: Réaction générale de Fischer-Tropsch

III.4.2. Echantillons irradiés

Le Tableau 20 donne les pressions partielles de chaque gaz détecté des échantillons irradiés à 395 kGy et 1088 kGy. On constate que les échantillons sont en surpression, les pressions totales des échantillons irradiés sont respectivement d'environ 1,3 et 3,4 bars (1300 et 3400hPa) pour 395 et 1088 kGy.

Tableau 20: Pression partielle des gaz détectés dans les échantillons A23 (395 kGy, 223 j) et A31 (1088 kGy, 223 j)

	Espèce	Dihydrogène H2	Méthane CH4	Diazote N2	Ethène C2H4	Ethane C2H6	Dioxygène O2	Acétaldehy de CH3CHO	Butane C4H10	2-Butanone C4H8O	Dioxyde de carbone CO2	Total
Echantillon irradié à 395 kGy (A23)	Pression partielle (hPa)	1215.3	16.5	entre 0 et 88,4	3.4	16.8	entre 14,3 et 40,2	1.5	5.0	0.8	2.2	entre 1278 et 1392
Echantillon irradié à 1088 kGy (A31)	Pression partielle (hPa)	3191.6	43.0	entre 0 et 112,5	3.2	53.6	entre 20,9 et 56,8	3.7	46.2	13.8	6.8	entre 3387 et 3535

Les atmosphères des échantillons sont principalement composées de dihydrogène (de 87 à 95%). Les bilans molaires du dihydrogène (Tableau 21) sont cohérents par rapport à la quantité de dihydrogène attendu qui compte d'une part le dihydrogène de la réaction cathodique de la corrosion, calculé grâce à la quantité de fer corrodé évaluée par perte de masse, et d'autre part le dihydrogène généré par la radiolyse non recombiné, calculé avec le rendement radiolytique primaire du dihydrogène en rayonnement gamma ($G(H_2)$=0,45). Les différences observées entre les quantités de dihydrogène calculée et expérimental peuvent s'expliquer par les quantités de gaz dissoutes et par les recombinaisons du dihydrogène.

Tableau 21: Comparatif des bilans molaires calculés et expérimentaux des échantillons A23 (395 kGy, 223 j) et A31 (1088 kGy, 223 j)

Dose (kGy)	H2 radiolytique théorique (mol)	H2 corrosion théorique (mol)	H2 théorique total (mol)	H2 expérimental (mol)
395	1.47E-05	1.78E-05	3.25E-05	3.36E-05
1088	4.06E-05	4.45E-05	8.50E-05	6.67E-05

Par ailleurs, on observe que la teneur en dioxygène est environ cent fois inférieure à la teneur en dihydrogène : le dioxygène, formé secondairement, semble donc consommé[4]. Enfin, de nombreuses espèces organiques sont également détectées et leur concentration atteint des proportions non négligeables[5] (3 à 5% du volume) : méthane (CH_4), éthène(C_2H_4), éthane(C_2H_6), acétaldéhyde(CH_3CO), butane(C_4H_{10}), 2-butanone(C_4H_8O). On notera l'absence de monoxyde de carbone par rapport à l'atmosphère de l'échantillon, ce qui pourrait signifier que si les réactions de synthèses d'espèces organiques sont régit par un mécanisme de type Fischer-Tropsch ; ces réactions sont totales sous irradiation (consommation totale du monoxyde de carbone). De plus, on observe que la quantité des espèces organiques augmente avec l'irradiation et celles-ci ont tendance à avoir une longueur de chaîne carbonée de plus en plus élevée avec la dose cumulée et/ou le débit de dose : des réactions de ramifications de chaînes sont donc probables sous irradiation. Le Tableau 22 résume les analyses de gaz effectués sur les trois échantillons.

Tableau 22: Récapitulatif des analyses de gaz

				%volumique				
	Dose (kGy)	Pression (hPa)	n(gaz) total (mol)	H2	N2	O2	CO2	reste
Air résiduel minimisé	0	168.8	4.2E-06	73.4	0.0	14.9	4.4	7.2
	395	1277.5	3.5E-05	95.1	0.0	1.1	0.2	3.6
	1088	3386.5	7.1E-05	94.2	0.0	0.6	0.2	4.9
Air résiduel maximisé	0	849.5	2.1E-05	14.6	58.2	24.9	0.9	1.4
	395	1391.8	3.8E-05	87.3	6.4	2.9	0.2	3.3
	1088	3534.9	7.4E-05	90.3	3.2	1.6	0.2	4.7

[4] Théoriquement, pour que le bilan molaire soit respecté après la décomposition de la molécule d'eau seule, la teneur en dioxygène est égale à la moitié de la teneur en dihydrogène.

[5] D'autres espèces organiques à chaînes carbonées plus longues dont le pourcentage volumique est très faible et négligeable (inférieure à 0.001% du volume) ont également été détectées par MS : propane, 1-propène,2-méthyl, 1-butène, acétone, butane, 2-méthyl, pentane, butanal, éthylacétate, pentane,3-méthyl, hexane, 2pentanone,3-méthyl, ainsi que 2 pics non attribués.

III.5 Bilan

Premièrement, dans ce chapitre, la caractérisation des couches de produits de corrosion d'échantillons de coupons de fer pur expérimentés dans des milieux d'eau désaérées avec et sans carbonates ont permis de révéler la nature des phases cristallines en fonction des conditions d'irradiations. Dans le cas du milieu d'eau désaérée sans carbonates, le produit de corrosion détecté, hormis à la plus forte dose cumulée, est la magnétite et n'a pu être identifié qu'à partir d'une certaine dose cumulée à cause d'une épaisseur de taille très petite de la couche. Dans le cas du milieu d'eau désaérée avec carbonates, la chukanovite est le produit de corrosion majoritaire détecté, et ce, quelques soient les conditions d'irradiation. On notera que les produits de corrosion observés dans les deux milieux testés sont compatibles avec un profil de corrosion anoxique et ne semblent pas varier avec l'irradiation. Enfin aux conditions d'irradiation élevées (débit de dose et/ou dose cumulée élevés), dans les deux milieux, des phases ferriques ont pu être détectées. Dans le cas de l'eau sans carbonates, la présence de telles espèces est à relier avec l'aspect fortement endommagé des échantillons, mais pourrait ne pas être représentatif du fait du confinement de l'expérience. Dans le cas de l'eau carbonatée, ces espèces ferriques sont observées en proportion mineure par rapport à la chukanovite et ne sont pas systématiques. Enfin, des espèces solides non clairement identifiés qui pourrait correspondre à des espèces organiques ont été relevées sur les échantillons testés en milieu carbonaté et leur proportion semble augmenter avec la dose cumulée.

Deuxièmement, les vitesses de corrosion ont été évaluées dans les deux milieux testés, avec et sans irradiation. L'allure des vitesses de corrosion est cohérente par rapport aux travaux de la littérature : dans un premier temps, les vitesses de corrosion sont relativement élevées et diminue avec la durée d'expérimentation. Avec l'irradiation, les vitesses peuvent soit être inchangées par rapport aux vitesses mesurées sans irradiation, soit augmenter, et ce, en fonction des conditions d'irradiation (pour les deux milieux testés). En effet, à 0,3 $kGy.h^{-1}$, seules les vitesses de corrosion qui correspondent à une dose cumulée élevé ont une augmentation significative par rapport à celles des échantillons non irradiés. A 1 $kGy.h^{-1}$, les vitesses de corrosion sont toutes plus élevées que celles qui correspondent à des débits de dose plus faibles (0 ou 0,3 $kGy.h^{-1}$) pour une même durée d'expérimentation. Les vitesses de corrosion augmente donc avec une augmentation d'un certain débit de dose et/ou d'une certaine dose cumulée et il faudrait disposer de plus d'échéances de durée d'expérimentation pour pouvoir éventuellement distinguer les poids relatifs responsables de cette augmentation entre ces deux variables.

Troisièmement, la chimie des solutions (pH, fer total en solution, CIT, COT et le dosage de certains acides carboxyliques) ont été mesurés dans ces expériences. En milieu d'eau désaérée sans carbonates, le pH semble inchangé hormis à la plus forte dose cumulée et le fer total semble cohérent par rapport aux vitesses de corrosion observées dans ce milieu. En milieu d'eau désaérée carbonatée, une baisse significative du pH est observée en présence de coupon de fer sous irradiation et est proportionnelle à la dose cumulée, sur toute la durée de l'expérience. Cette baisse du pH s'accompagne d'une augmentation corrélée de la teneur en fer total en solution. De plus, le carbone inorganique total en solution devient non détectable à partir d'une certaine dose cumulée, ce qui pourrait favoriser les variations pH car cela signifie que le pouvoir tampon des espèces carbonatées dévient faible. Enfin, la présence d'espèces organiques, avec et sans irradiation, dont la quantité augmenterait avec l'irradiation est observée et ont pu partiellement être identifiées comme de petits acides carboxyliques.

Quatrièmement, des analyses de gaz ont été réalisées sur les échantillons expérimentés en milieu carbonaté avec et sans irradiation. Elles révèlent toutes un ciel gazeux principalement composé d'hydrogène, qui va être en surpression dans le cas des échantillons irradiés. Cette surpression augmente avec le débit de dose. Des espèces gazeuses organiques ont également été identifiées dans ces échantillons, leur proportion, qui sont non négligeables, et leur taille augmente également avec la dose cumulée.

En conclusion, pour la première fois, une étude de corrosion sous irradiation regroupant la chimie du solide, des solutions et de la phase gazeuse a pu être mise en place, et ce en comparant deux milieux anoxiques et deux débits de dose différents. L'ensemble des résultats obtenus nous permettra de disposer de données quant à la corrosion aqueuse anoxique sous irradiation pour des objets de court-terme. Cette approche originale, couplée à des simulations et à l'étude d'analogues archéologiques, nous permettra de proposer des données nouvelles pour ce sujet de recherche.

Chapitre 4 : Echantillons d'analogue archéologique

Chapitre.IV Echantillons d'analogue archéologique

Dans cette partie, l'étude des analogues archéologiques mis en corrosion sous irradiation sera exposée. Le système de corrosion avant irradiation sera décrit dans la première partie avant de s'attacher à pister les modifications du système de corrosion après irradiation. L'objectif de cette étude est ici de comprendre le comportement d'une couche de produit de corrosion séculaire, vis-à-vis d'une perturbation par irradiation.

IV.1 Système de corrosion avant expérimentation : morphologie globale de la couche de produits de corrosion

Les trois objets étudiés proviennent du site de Glinet qui est un site du 16ème siècle de référence pour l'étude de corrosion d'objet de faciès anoxiques. Il s'agit de clous archéologiques en fer qui ont évolué pendant plusieurs siècles dans des conditions d'enfouissement désaérées carbonatées qui leur ont permis de se transformer partiellement au cours du temps en carbonate ferreux et en oxydes de fer. Une description complète du site et des conditions d'enfouissement se trouve dans les travaux de Saheb [3].

La Figure 92 et la Figure 93 montrent des microscopies optiques d'une coupe transverse caractéristique de cette morphologie hétérogène des échantillons avant traitement. La zone très claire correspond à celle du noyau métallique non encore atteint par les processus de corrosion. Les zones sombres qu'elle contient correspondant à des inclusions non métalliques typiques des procédés anciens d'obtention du métal. La couche de produit de corrosion entoure l'ensemble du noyau métallique et apparaît en différentes nuances de gris. Sur chacun des échantillons elles présentent des épaisseurs variant entre 10 et 300 µm. Ces couches laissent également apparaître des fissures et porosités observables au microscope optique.

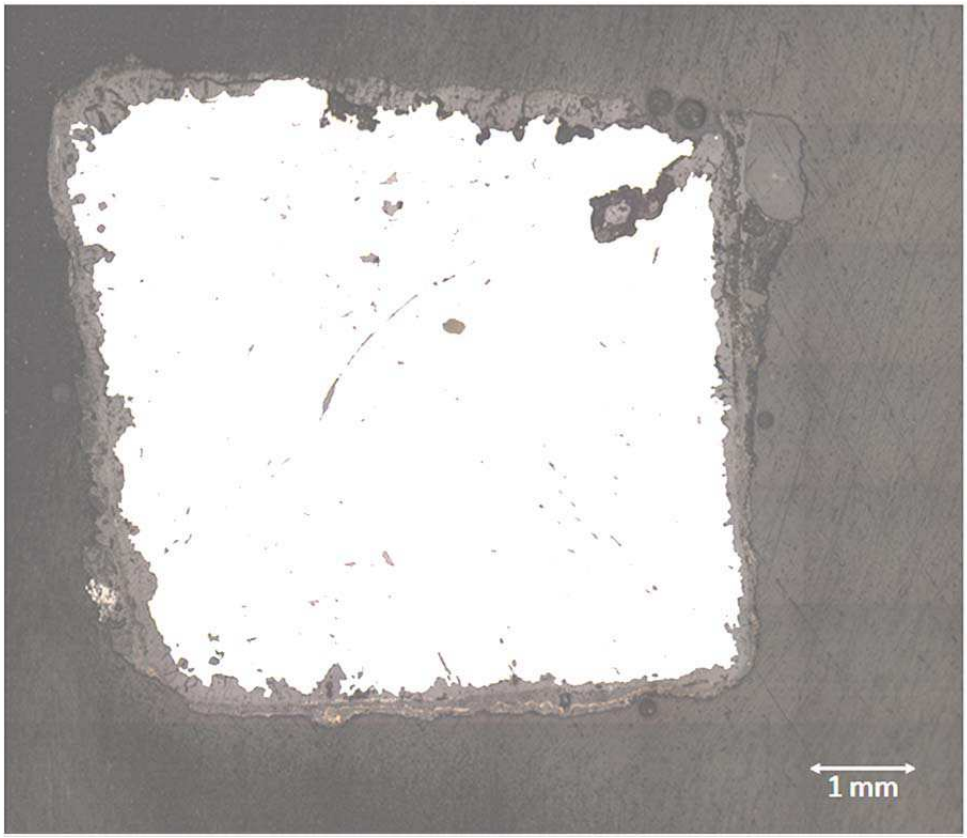


Figure 92: Microscopie optique (x10) de l'échantillon sans traitement GL12_120a_D

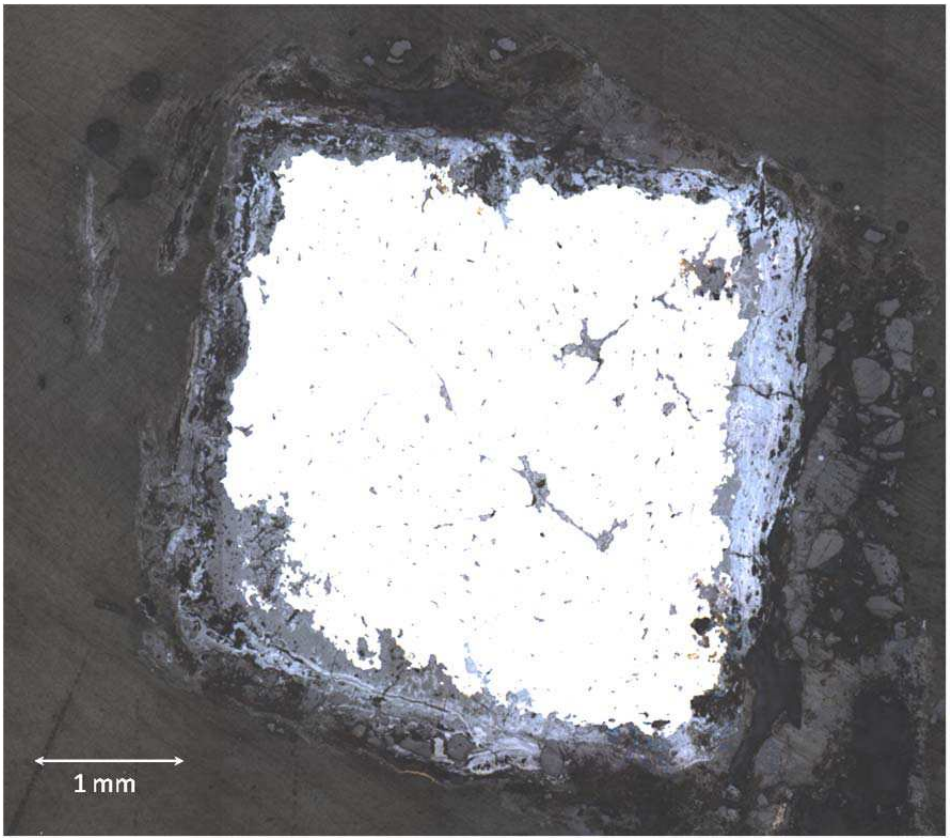


Figure 93: Microscopie optique (x10) de l'échantillon sans traitement GL11_04_D

Le corpus présente également une relative hétérogénéité de faciès de corrosion tant entre les différents échantillons que sur un même objet. Deux profils de corrosion peuvent ainsi être distingués sur tous les échantillons : un profil sans espèces ferriques et un profil avec espèces ferriques ; ces deux profils semblent être plus ou moins présents suivant les échantillons.

L'ensemble des coupes transversales a été étudié par spectroscopie Raman. Sur les profils exempts d'espèces ferriques, uniquement de la sidérite ($FeCO_3$) a été détectée en zone interne des couches. La Figure 94 montre un profil présentant une couche de produit de corrosion sans espèces ferriques caractéristique de nos échantillons avec les spectres raman associés. On constate que ce profil est stratifié par de la sidérite (spectre 1) à l'interface métal-produit de corrosion et en zone externe de la couche, par un liseré continu de magnétite (spectre 2) et par des îlots de sulfure de fer (spectre 3) en zone externe de la couche.

Cependant, à certains endroits des coupes transversales, des espèces ferriques sont présentes de manière irrégulière sous forme de marbrure. Leur proportion varie selon les échantillons. Ces espèces sont la goethite (α-FeO(OH)) pour les échantillons GL11_04 et GL12_120a, la ferrihydrite pour l'échantillon GL11_05_B. La magnétite (Fe_3O_4) a également été détectée dans les échantillons GL11_04 et GL12_120a sous forme de lisérés ou à l'interface entre le métal et la couche de produit de corrosion.

Dans la zone externe des couches de produits de corrosion, les analyses Raman ont révélé une augmentation de la proportion des espèces ferriques (goethite et ferrihydrite) sous forme de marbrures. De plus, des liserés plus épais de magnétite stratifient les couches de produits de corrosion. Des îlots de sulfures de fer sont quelque fois présents à l'extérieur de la couche de produit de corrosion.

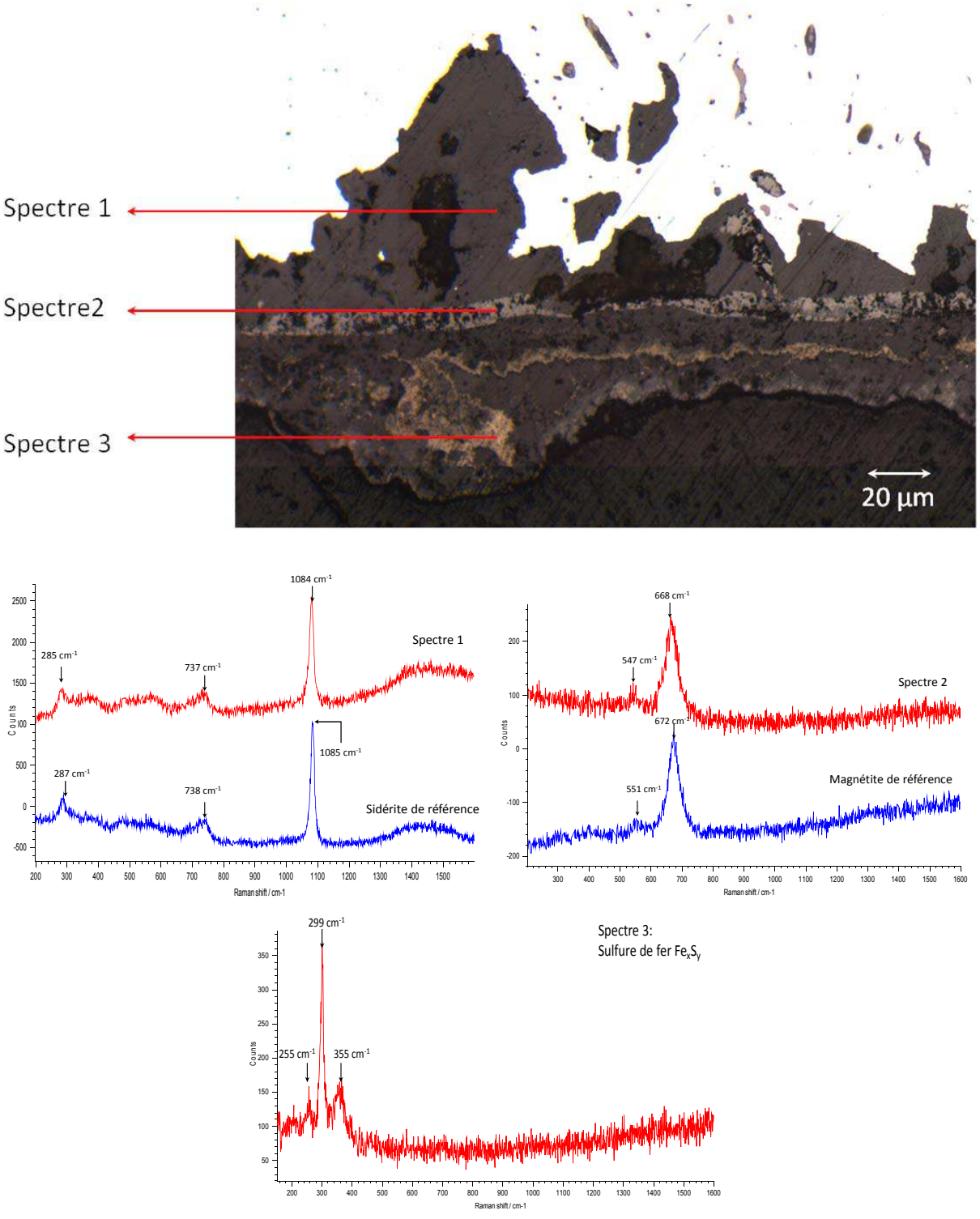


Figure 94: Microscopie optique (x10) d'un détail de la couche de produit de corrosion de l'échantillon sans traitement GL12_120a_D avec les spectres Raman associés

La Figure 95 montre un profil caractéristique des parties de couche avec espèces ferriques caractéristique avec les spectres Raman associés.

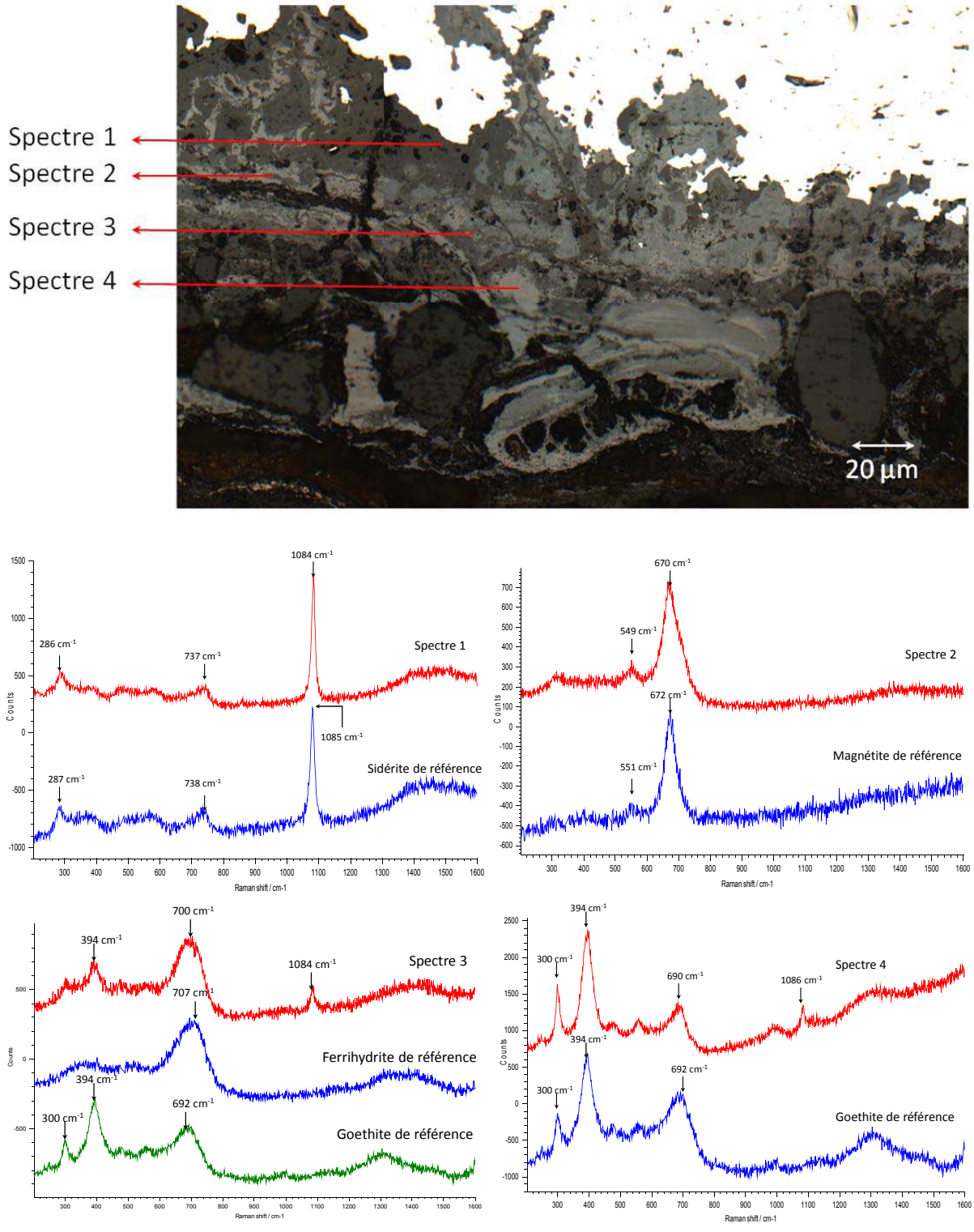


Figure 95: Microscopie optique (x10) d'un détail de la couche de produit de corrosion de l'échantillon sans traitement GL11_04_D avec les spectres Raman associés

Ainsi, si certaines zones correspondent bien au profil anoxique précédemment analysé sur les échantillons de Glinet et constituées d'une couche de carbonates de fer (sidérite) avec présence locale de magnétite, il semble que des espèces correspondant à un profil non anoxique (goethite, ferrihydrite) sont également présentes dans tous les échantillons. Leur présence est attribuée à une

oxydation des échantillons pendant ou après l'excavation et la variabilité des profils entre les échantillons dépendrait de l'historique propre de chaque échantillons (période de fouille, localisation du prélèvement, historique de stockage, etc…). Nous n'avons malheureusement pas eu accès à d'autres échantillons de Glinet dans le cadre de cette étude. Le Tableau 23 résume les produits de corrosion détectés dans les échantillons avant remise en corrosion.

Tableau 23: Résumé des phases cristallines détectées dans les échantillons sans traitement

Echantillon sans traitement	Produits de corrosion en zone interne	Produits de corrosion en zone externe	Produits de corrosion détectés localement
GL1104 D	Sidérite* Goethite Magnétite	Goethite* Magnétite Sidérite	Ferrihydrite
GL1105 B	Sidérite Ferrihydrite	Sidérite Ferrihydrite Magnétite	
GL12 120 a D	Sidérite* Magnétite Goethite	Sidérite* Magnétite Goethite	Ferrihydrite Sulfure de fer

* : produit de corrosion majoritaire

IV.2 Système de corrosion après remise en corrosion

IV.2.1 Sur coupe transversale post mortem

Sans irradiation

La Figure 96 et la Figure 97 montrent les microscopies optiques obtenues sur les coupes transversales dans des échantillons après les traitements de remise en corrosion sans irradiation. On ne constate pas de différences morphologiques globales avec ceux observés avant traitement, bien qu'il puisse y avoir une grande variabilité intrinsèque à l'échantillon. Les épaisseurs des couches de produit de corrosion varient entre 10 et 500 µm. Des fissures et porosités sont visibles et leur proportion varie selon les échantillons, comme pour les échantillons avant traitement.

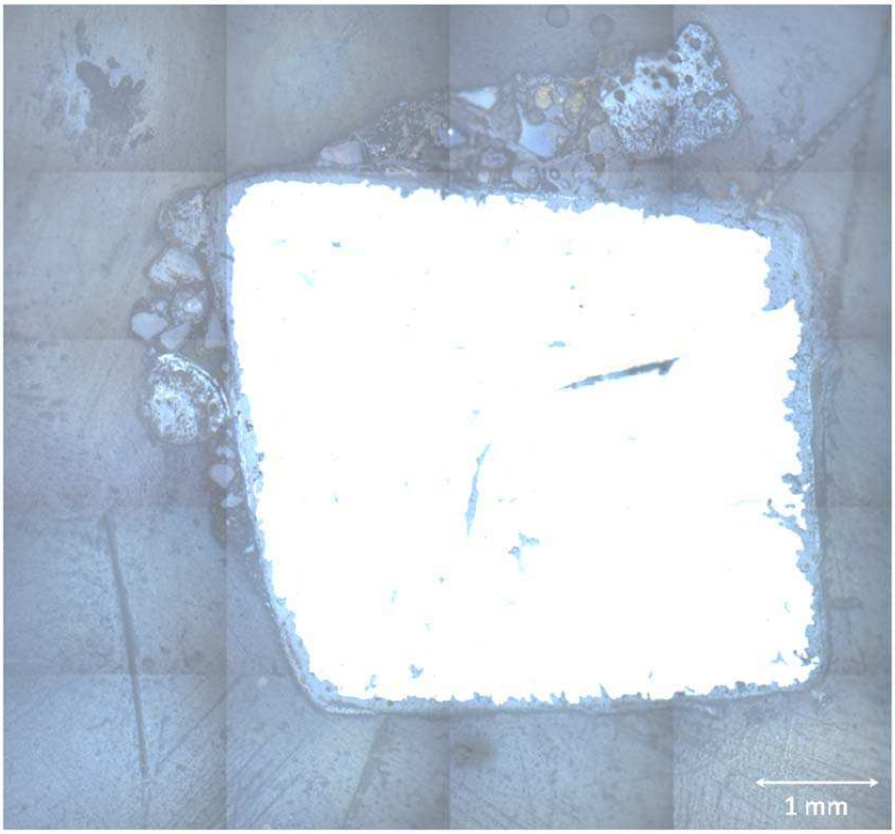


Figure 96: Microscopie optique (x10) de l'échantillon avec traitement sans irradiation GL12_120a_B

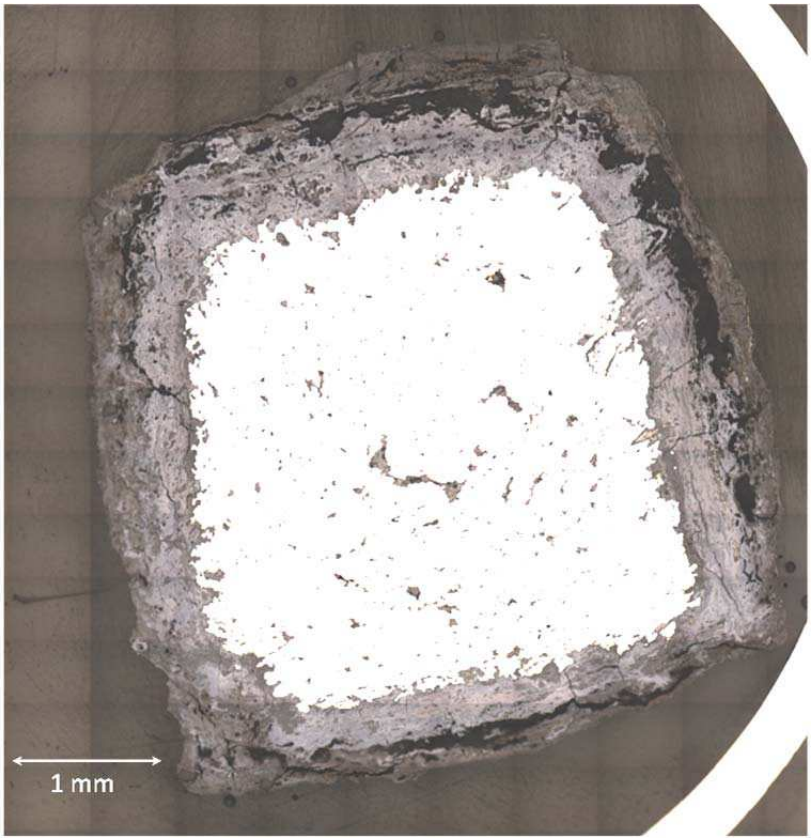


Figure 97:Microscopie optique (x10) de l'échantillon avec traitement sans irradiation GL11_04_B

Ainsi, on retrouve l'hétérogénéité observée précédemment, notamment du point de vue de la présence de phases ferriques. La Figure 98 montre un profil présentant une couche de produit de corrosion sans espèces ferriques. Les analyses Raman révèlent qu'il est constitué uniquement de sidérite et de magnétite. La chukanovite a été détectée très localement sur un échantillon expérimenté en eau deutérée (GL11_04_B), les pics de ces spectres correspondait à des vibrations O-H et non à des pics O-D : la chukanovite était donc présente avant traitement. La Figure 99, quant à elle, montre un profil présentant une couche de produit de corrosion constituée de carbonates (sidérite) et magnétite dans laquelle on retrouve des zones constituées d'espèces ferriques telles que la goethite et ferrihydrite.

En résumé, le traitement de remise en corrosion ne permet pas de déceler des changements dans la couche de produit de corrosion. Ceci pourrait être cependant dû à la grande variabilité initiale de la morphologie et de la structure des objets archéologiques utilisés. Ainsi, la part totale des espèces ferriques et l'évolution de leur proportion avant et après le traitement reste difficile à évaluer sur la totalité de la coupe transversale.

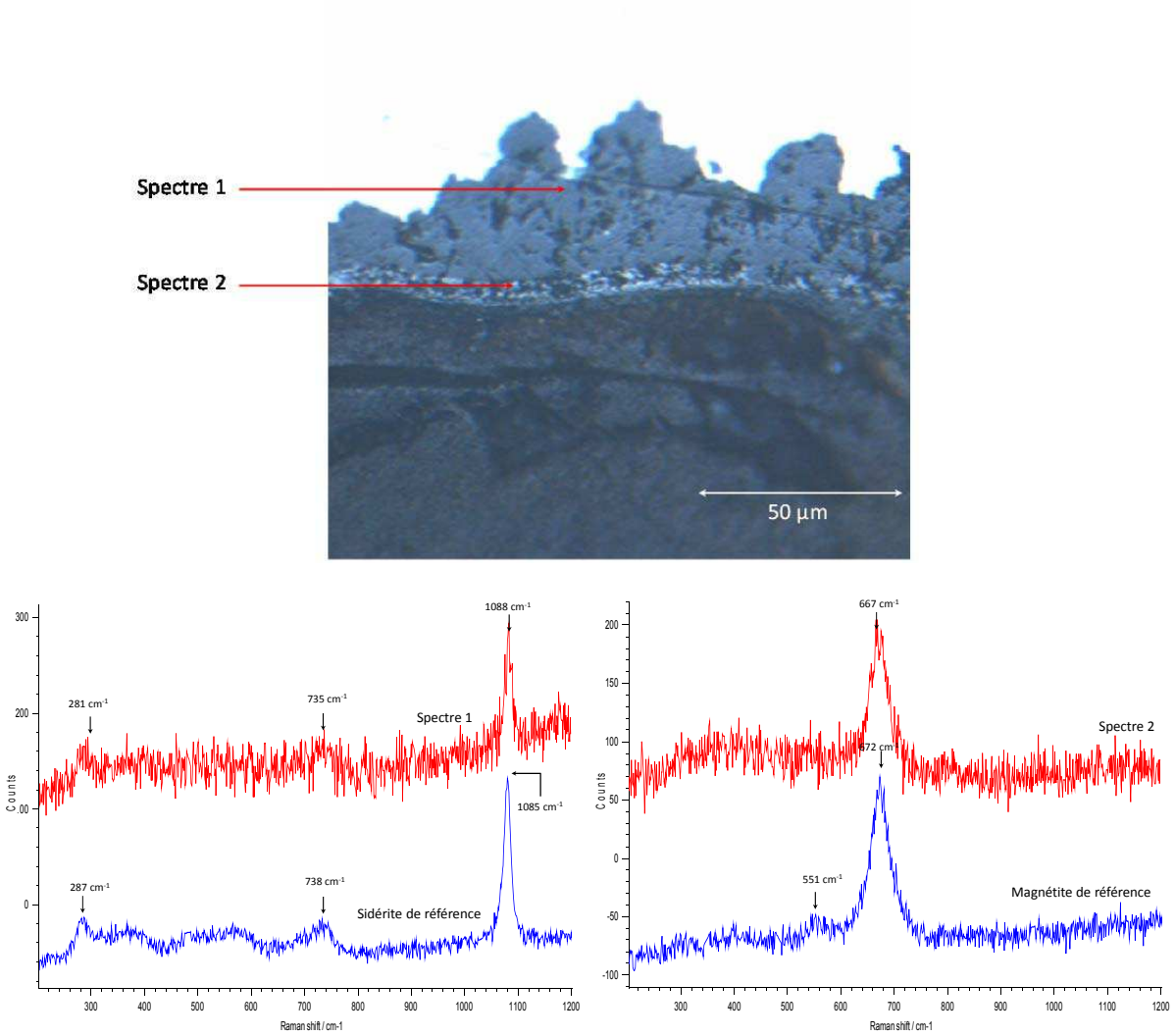


Figure 98: Microscopie optique (x10) d'un détail de la couche de produit de corrosion l'échantillon avec traitement sans irradiation GL12_120a_B avec les spectres Raman associés

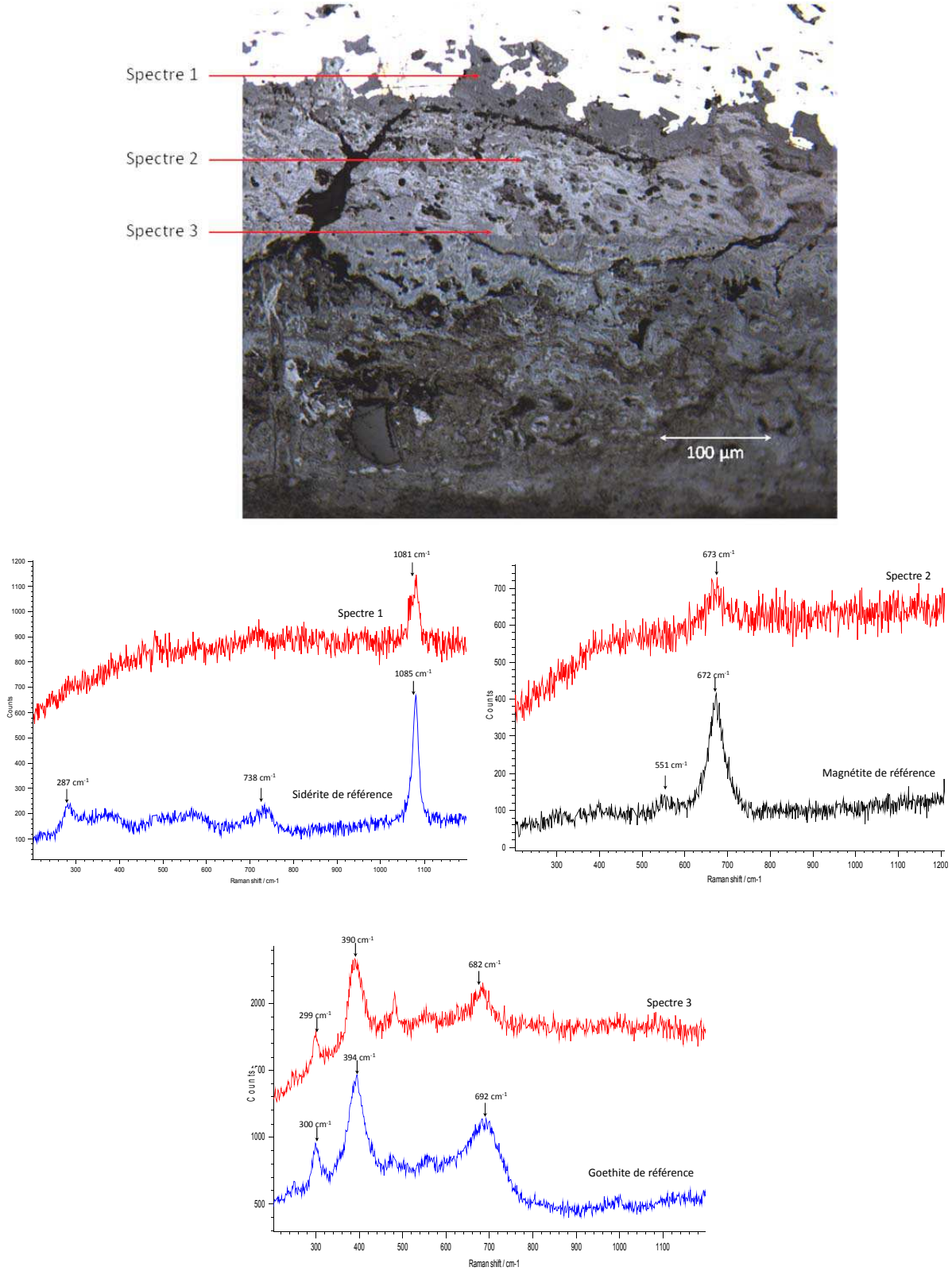


Figure 99: Microscopie optique (x10) d'un détail de la couche de produit de corrosion l'échantillon avec traitement sans irradiation GL11_04_B avec les spectres Raman associés

Avec irradiation

La Figure 100 et Figure 101 montrent les microscopies optiques des échantillons GL12_120a_A et GL11_04_C remis en corrosion avec irradiation[6]. Pour l'ensemble des échantillons traités et quelles que soit la dose cumulée (de 37 à 395 kGy) et la durée de traitement (de 7 à 110 jours), on n'observe pas de différences morphologiques notables à l'issue du traitement. En revanche, les produits de couche de produit de corrosion de l'échantillon GL12_120_a_A (42 kGy pour 43 jours de traitement) semble être absents sur l'un des côtés de l'échantillon. Il est cependant à noter que cet échantillon a été prélevé à l'extrémité du clou GL12_120a, contrairement au précédent sur ce même clou. Ainsi, l'absence partielle de la couche pourrait être due à une variabilité initiale de l'épaisseur de la couche sur la longueur totale du clou. Un effet de la radiolyse n'est cependant pas à exclure.

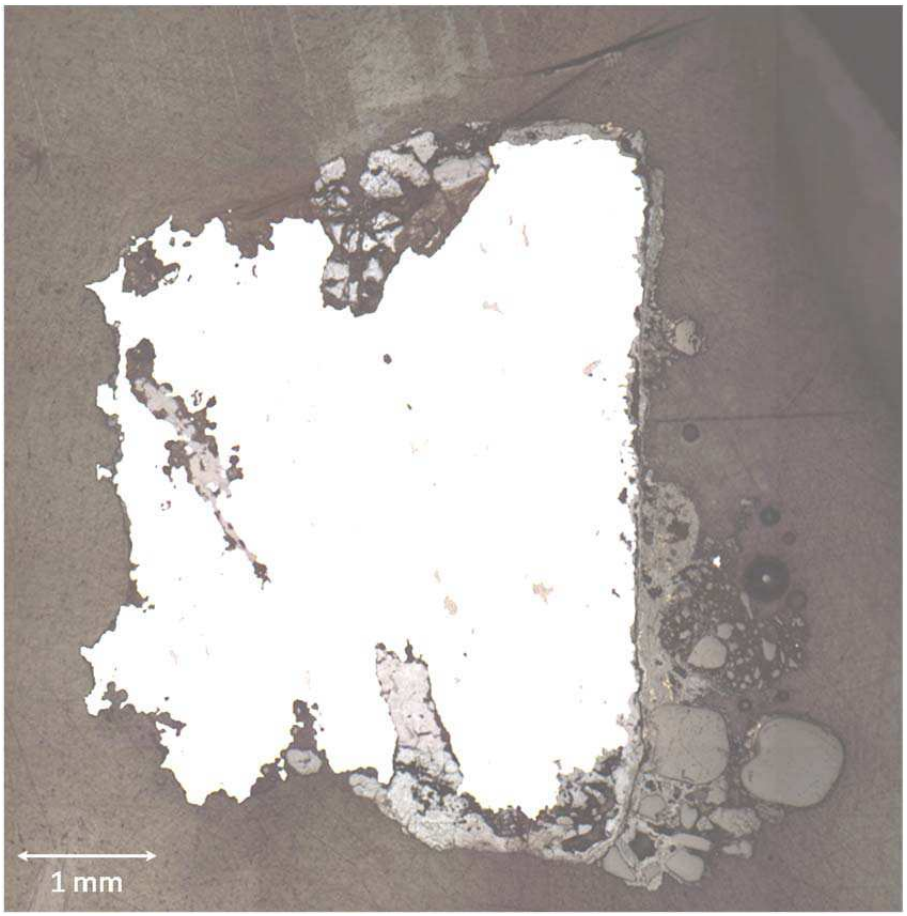


Figure 100: Microscopie optique (x10) de l'échantillon avec traitement avec irradiation GL12_120a_A

[6] L'échantillon GL1105 ne présentant pas de résultats supplémentaires aux échantillons présentés ici, nous avons choisi de ne pas le décrire outre mesure pour un souci de lisibilité.

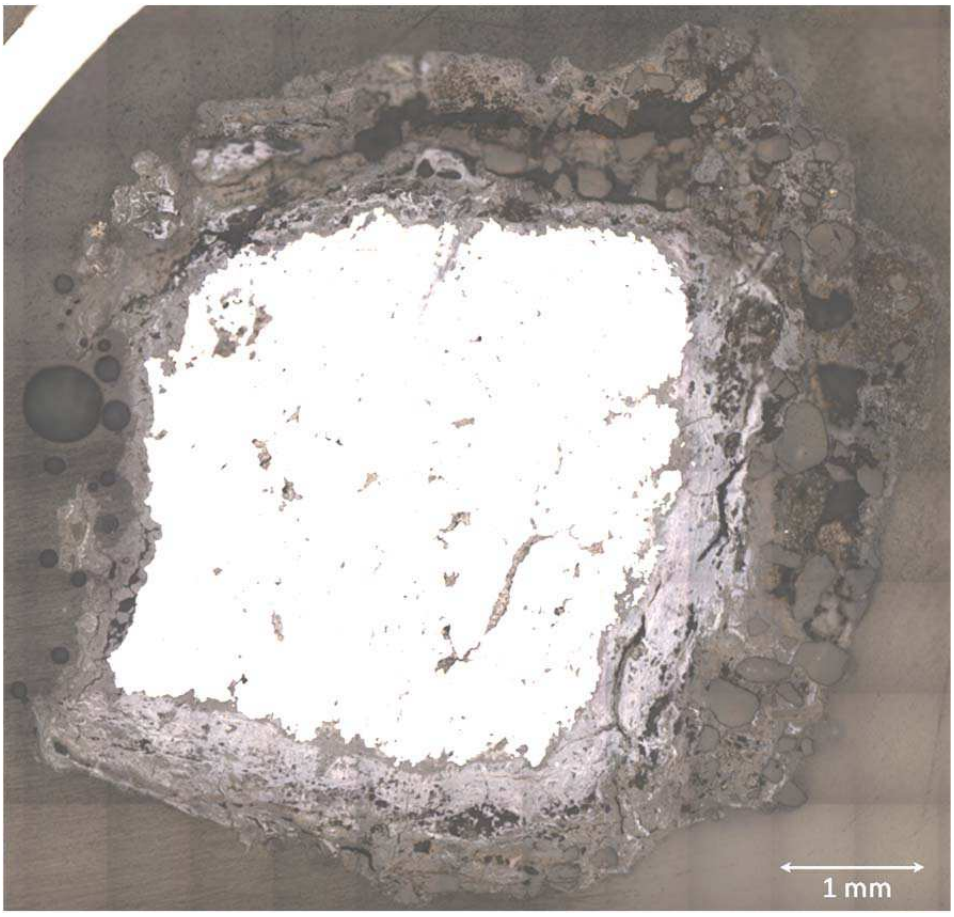


Figure 101: Microscopie optique (x10) de l'échantillon avec traitement avec irradiation GL11_04_C

Sur les trois échantillons irradiés, ici encore, quelle que soit la dose cumulée, on retrouve les deux profils de corrosion précédemment cités. La Figure 102 montre ainsi un profil présentant une couche de produit de corrosion sans espèces ferriques et constituée de sidérite et de magnétite. On notera que la chukanovite a été détectée localement sur l'échantillon expérimentée en eau deutérée GL1104_C. Les pics de ces spectres correspondaient à des vibrations O-H et non à des pics O-D : la chukanovite était donc présente avant traitement. La Figure 103 montre, quant à elle, un profil présentant une couche de produit de corrosion avec espèces ferriques (goethite et ferrihydrite). Ainsi, à l'échelle microscopique les facies de corrosion avant et après irradiation sont très comparables. Ici encore les éventuels effets dus à l'irradiation sont masqués par la variabilité des échantillons initiaux, et ce, même pour les doses cumulées et les temps de traitement élevés.

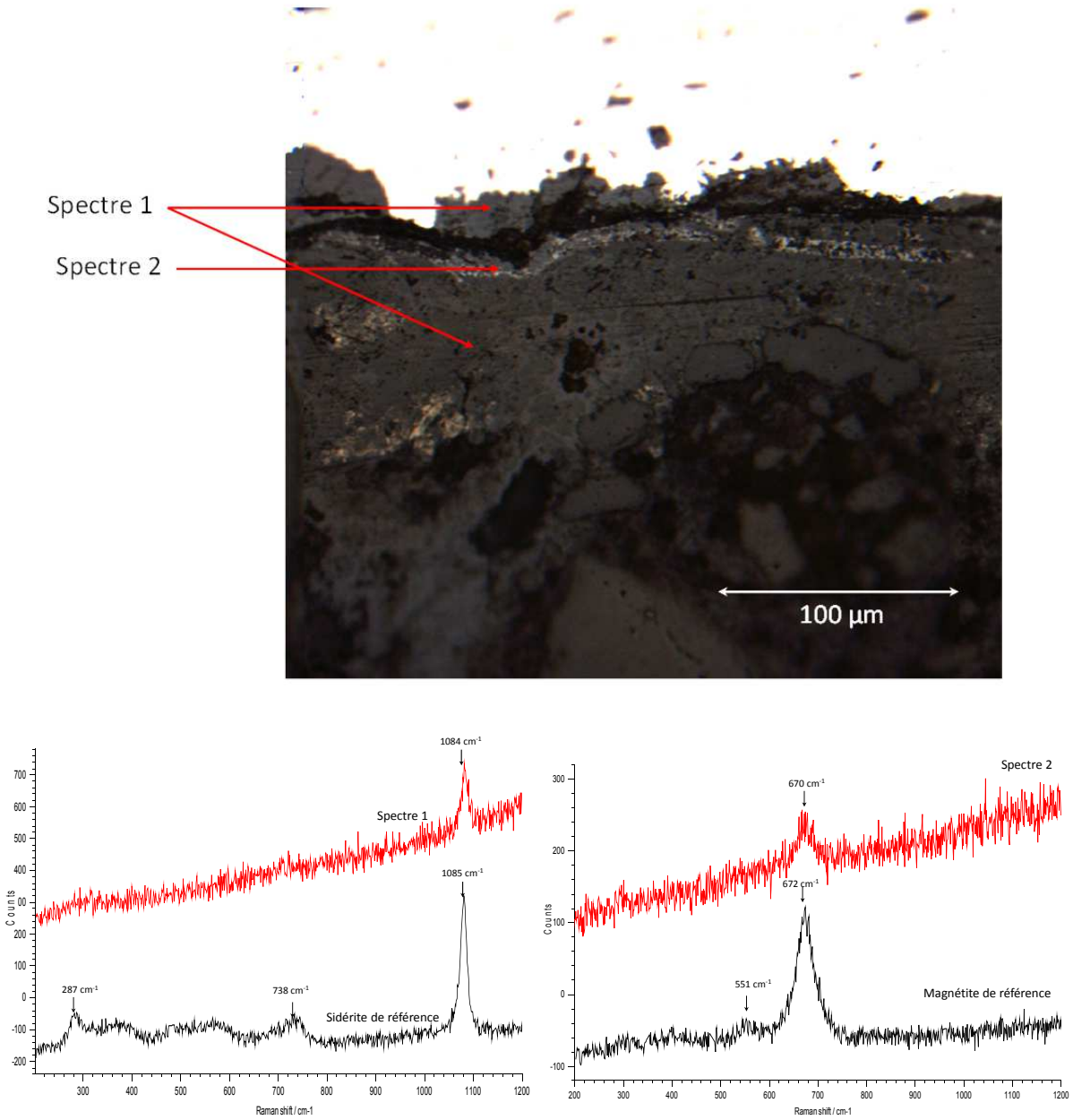


Figure 102: Microscopie optique (x10) d'un détail de la couche de produit de corrosion de l'échantillon avec traitement avec irradiation GL12_120a_A avec les spectres Raman associés

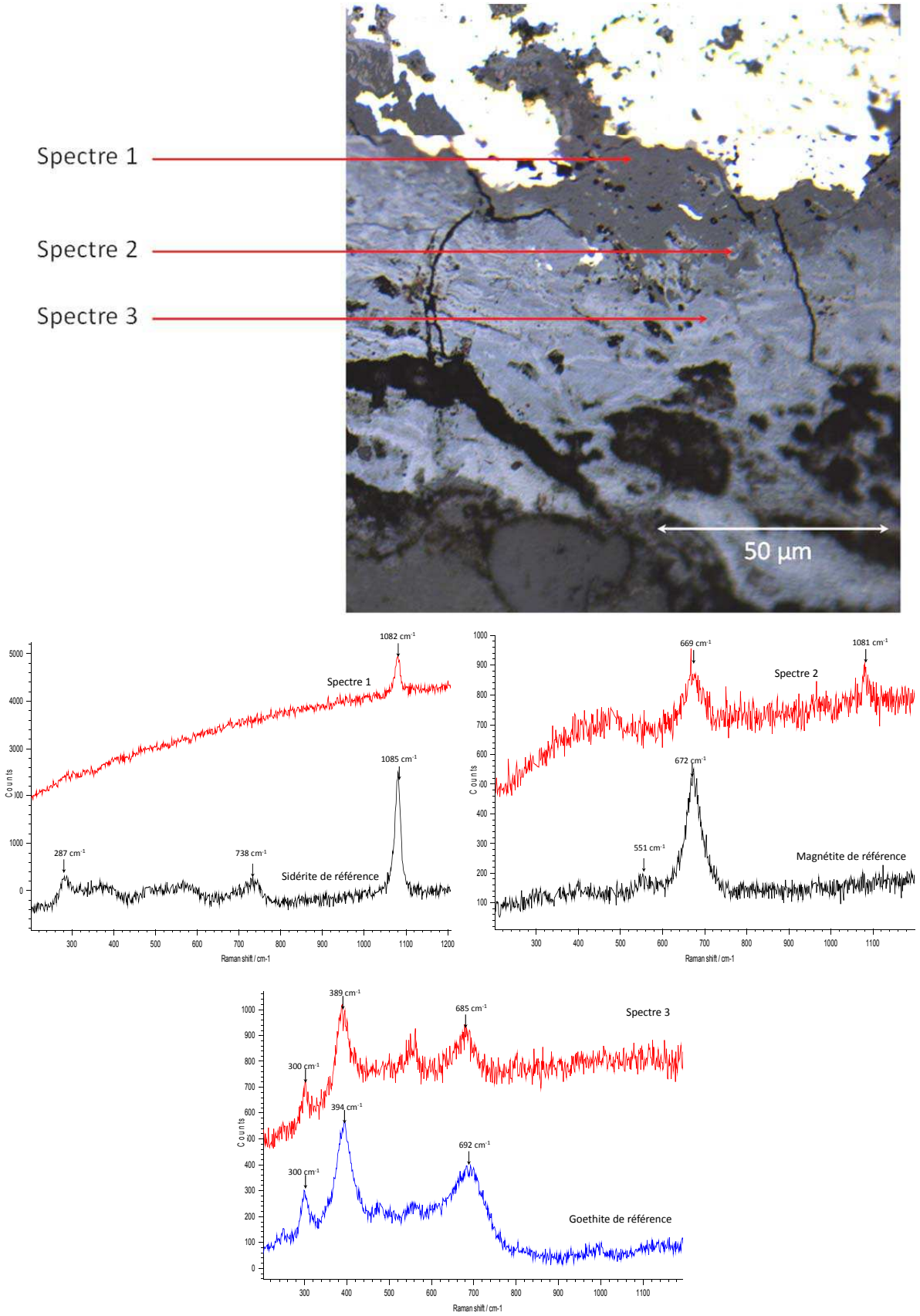


Figure 103: Microscopie optique (x10) d'un détail de la couche de produit de corrosion de l'échantillon avec traitement avec irradiation GL11_04_C avec les spectres Raman associés

Le Tableau 24 résume les phases cristallines détectées dans les échantillons remis en corrosion. On observe que le corpus d'observation donne des profils de corrosion hétérogènes et que globalement toutes les phases détectées avant irradiation sont détectées après irradiation : elles semblent donc être stables vis-à-vis de celle-ci.

Tableau 24: Résumé des phases cristallines détectées dans les échantillons avec traitement

Nom échantillon après découpe	Expérience	Temps d'expérience(j)	Dose Cumulée(kGy)	Produits de corrosion en zone interne	Produits de corrosion en zone externe	Produits de corrosion détectés localement
GL1104 B	Traitement sans irradiation	19	0	Sidérite* Chukanovite Goethite Magnétite	Goethite* Magnétite Sidérite	Ferrihydrite
GL1104 C	Traitement avec irradiation	19	41	Sidérite* Goethite Magnétite	Goethite* Magnétite Ferrihydrite Sidérite	Chukanovite(H)
GL1105 A	Traitement avec irradiation	7	37	Sidérite Ferrihydrite	Goethite Sidérite Ferrihydrite	
GL1105 C	Traitement sans irradiation	7	0	Goethite Sidérite Ferrihydrite	Goethite Sidérite Ferrihydrite	Lépidocrocite Chukanovite
GL1105D	Traitement avec irradiation IRMA	110	395	Sidérite Magnétite Ferrihydrite	Sidérite Ferrihydrite Magnétite	Goethite
GL12 120a A	Traitement avec irradiation	42	43	Sidérite* Ferrihydrite magnétite	Sidérite* ferrihydrite magnétite	
GL12 120a B	Traitement sans irradiation	42	0	Sidérite* Magnétite Goethite	Sidérite* Magnétite Goethite	Chukanovite

*Produit de corrosion majoritaire

IV.2.2 Produits de corrosion néoformés sur le métal mis à nu par la découpe

Sans irradiation

A l'issue des traitements avec et sans irradiation, une couche de produit de corrosion apparait sur la totalité de la surface métallique mise à nue par la découpe initiale des clous (Figure 104) et qui n'a pas été protégée lors du traitement. L'analyse par spectrométrie Raman a été réalisée en cellule d'atmosphère contrôlée pour déterminer la structure de cette couche de corrosion néoformée sur la surface métallique.



Figure 104: Photographie de la couche de produit de corrosion néoformée après traitement sans irradiation de l'échantillon GL11_04_B

Pour les échantillons non irradiés, les spectres Raman (Figure 105) réalisés sur ces surfaces montrent tous un pic vers 1085 cm^{-1} caractéristique de la sidérite et suivant la localisation de l'analyse d'autres pics caractéristiques de la goethite (GL11_04B et GL12_120a_B) ou de la magnétite (GL11_04_B). La proportion de ces deux dernières phases est variable selon les échantillons, cependant la sidérite est la seule phase détectée à chaque analyse.

Il apparaît ainsi que malgré les conditions anoxiques contrôlées, en plus des phases ferreuses attendues (carbonates) et de la magnétite, une part de phases ferriques se soient développées. Leur présence est vraisemblablement due à celle des phases initialement présentes dans les produits de corrosion des clous.

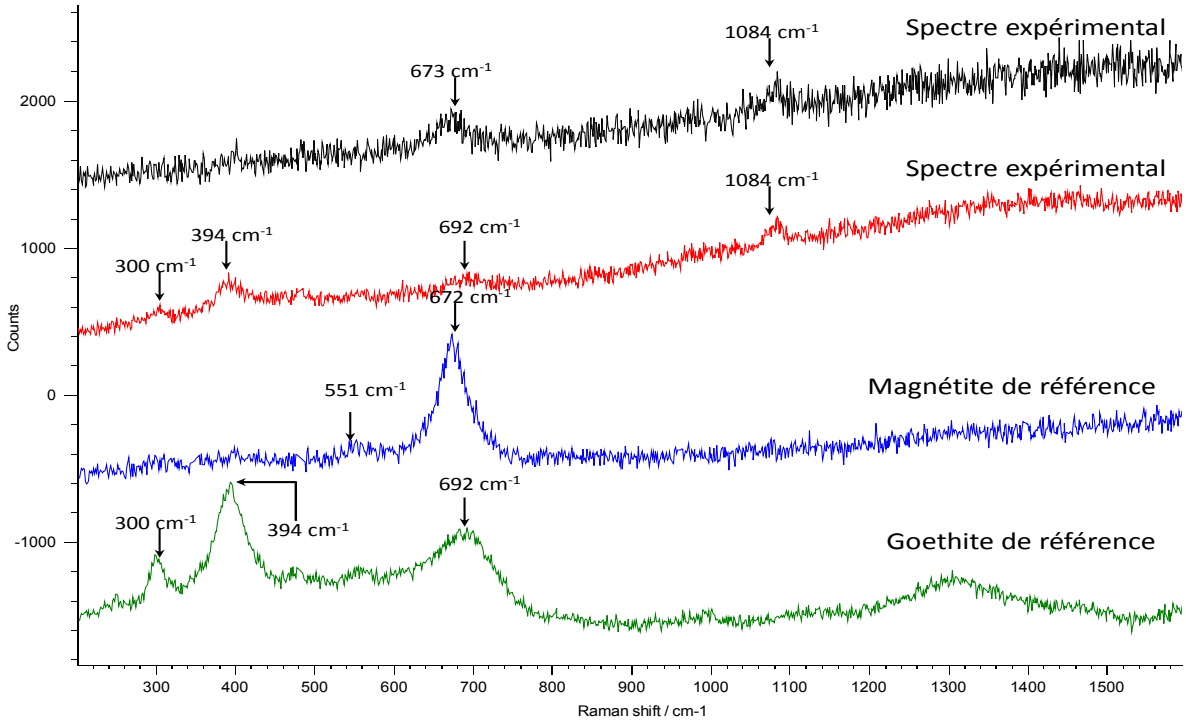


Figure 105: Spectres Raman obtenus sur la couche de produit de corrosion néoformée après traitement sans irradiation de l'échantillon GL11_04_B

Avec irradiation

Les Figure 106 et Figure 107 montrent des couches de produits de corrosion néoformées sur des échantillons expérimentés avec irradiation. Cette couche présente la même apparence que son homologue non irradié pour l'échantillon GL11_04_C et la surface initialement métallique est entièrement recouverte de produits de corrosion. En revanche, pour les échantillons irradiés GL1105_D et GL12120a_A, la surface métallique initiale n'est pas entièrement recouverte de produits de corrosion (Figure 107). Ceci pourrait traduire une dissolution partielle de cette couche néoformée. Pour GL11_04_C et GL12_120a_A, les spectres Raman (Figure 108) obtenus sur les produits néoformés correspondent au spectre de la sidérite pure. Sur l'échantillon GL1105_D la ferrihydrite a également été identifiée en plus de la sidérite. Toutefois cette dernière reste le produit majoritaire.

Même si la sidérite semble être ici la phase majoritaire, on retrouve également la présence de phases ferriques à l'issue des traitements d'irradiation. Celles-ci sont uniquement représentées par la ferrihydrite et non par la goethite.

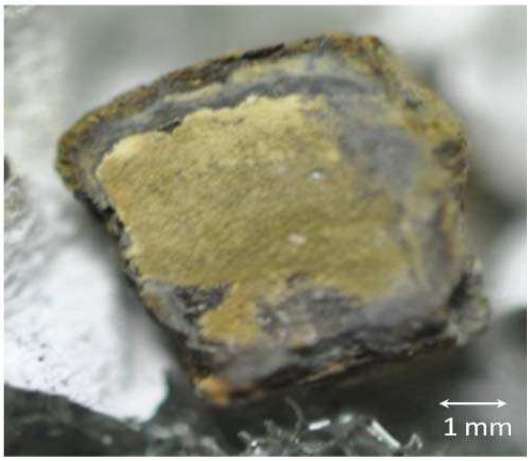


Figure 106: Photographie de la couche de produit de corrosion néoformée après traitement avec irradiation de l'échantillon GL11_04_C

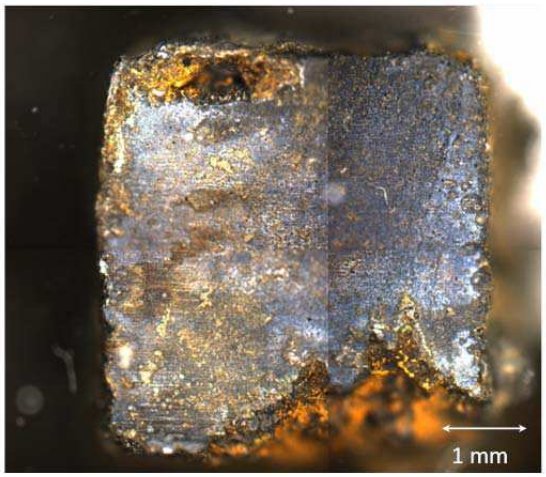


Figure 107: Microscopie optique (x5) de la couche de produit de corrosion néoformée après traitement avec irradiation de l'échantillon GL12_120a_A

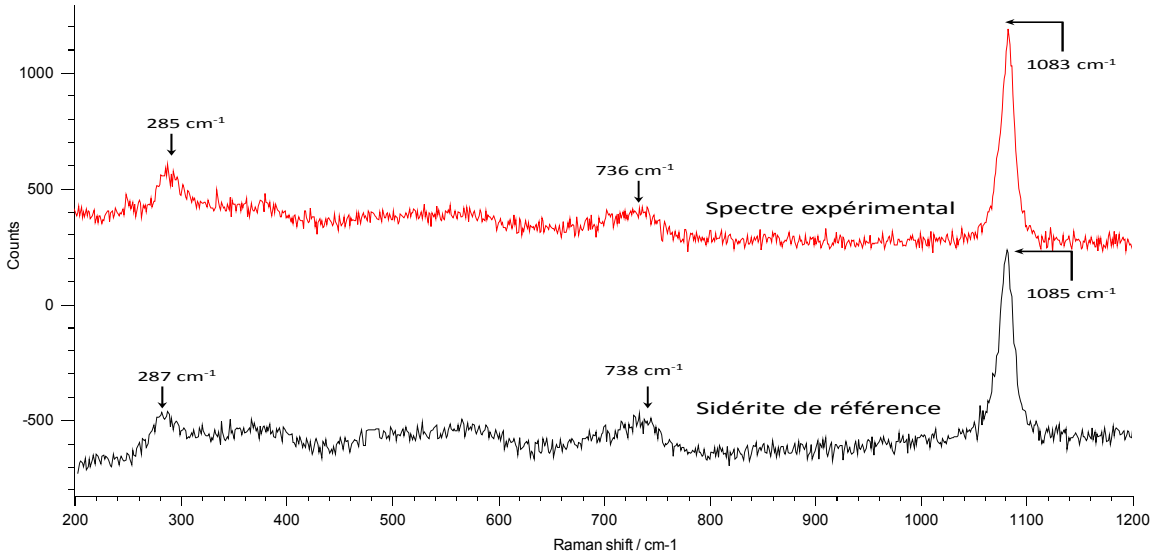


Figure 108: Spectre Raman obtenu sur la couche de produit de corrosion néoformée après traitement avec irradiation de l'échantillon GL12_120a_A

IV.2.3 Produits de corrosion précipités au fond des cellules d'expérimentation

Dans toutes les expériences (avec et sans irradiation), des précipités oranges ont été observés au fond des cellules de traitement (Figure 109). La Figure 110 représente le spectre raman du précipité prélevé et analysé en cellule d'atmosphère contrôlée de l'échantillon GL11_04_B : sans irradiation, les précipités correspondent tous à de la goethite pure. La Figure 111 représente le spectre raman du précipité récupéré dans la cellule de l'échantillon irradié GL11_04_C : il correspond à de la ferrihydrite. Pour les autres échantillons irradiés, les précipités correspondent également à de la ferrihydrite quelquefois mélangée avec de la goethite (GL11_05_D et GL12_120a_A), de la sidérite (GL12_120a_A) et de la lépidocrocite(GL11_05_D) ; toutefois, la ferrihydrite reste le produit majoritaire.

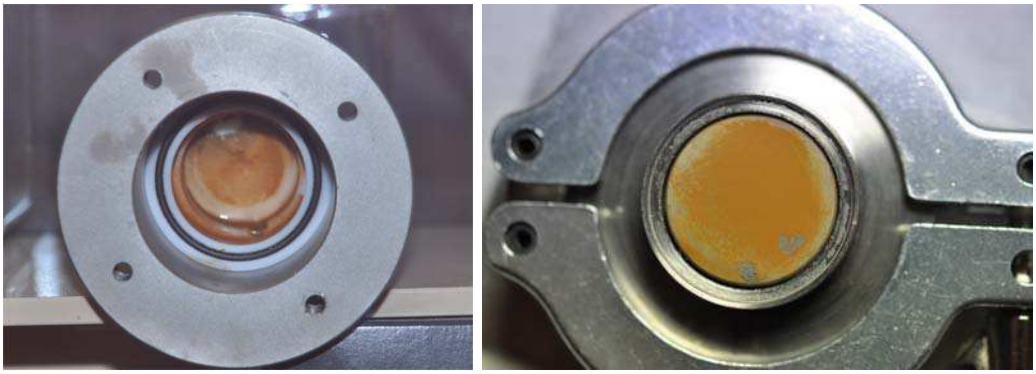


Figure 109: Photographie des précipités en fond de cellule après traitement sans irradiation de l'échantillon GL11_04_B (gauche) et après traitement avec irradiation de l'échantillon GL11_04_C (droite)

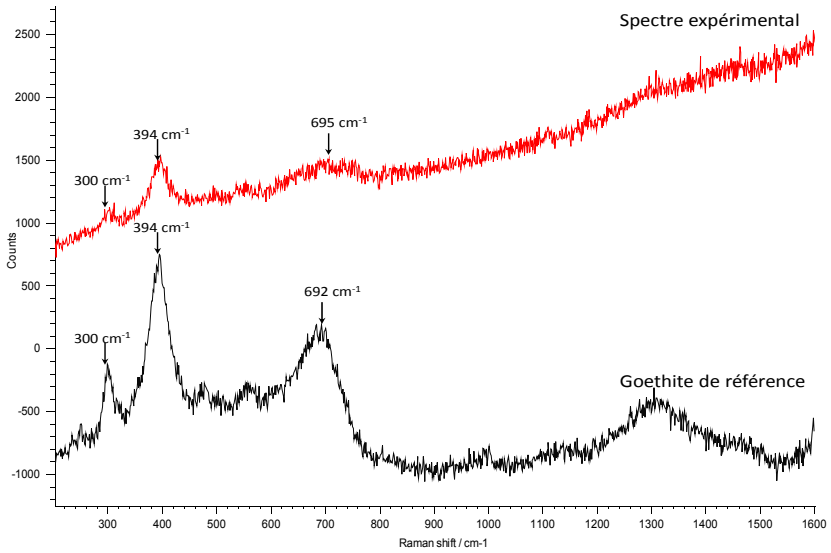


Figure 110: Spectre Raman obtenu sur les espèces précipitées en fond de cellule après traitement sans irradiation de l'échantillon GL11_04_B

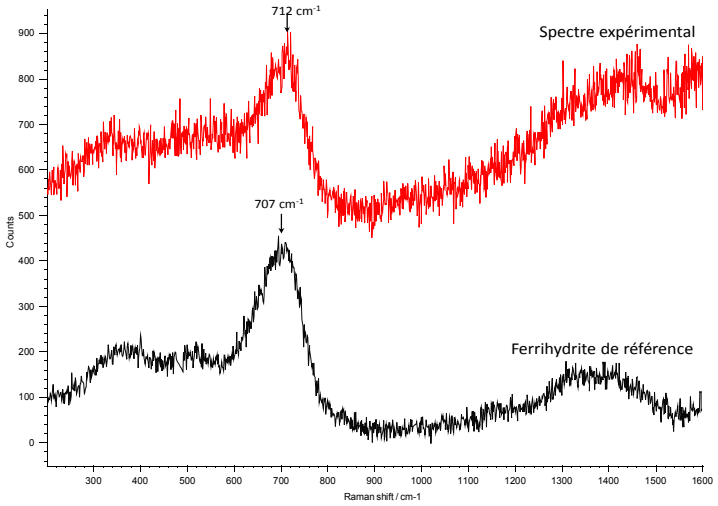


Figure 111: Spectre Raman obtenu sur les espèces précipitées en fond de cellule après traitement avec irradiation de l'échantillon GL11_04_C

Le Tableau 25 résume l'ensemble des résultats obtenus pour les phases cristallines détectées dans les différentes parties du système expérimental. Malheureusement la variabilité initiale des échantillons traités et la présence de phases ferriques ne permettent pas de déceler des modifications morphologiques ou structurales sur les coupes transversales des systèmes étudiés. Une importante variabilité est observée pour les produits de corrosion néoformés sur la surface métallique des échantillons et ceux prélevés en fond de cellule, cependant on peut supposer que la nature des produits dépend de la présence de rayonnement. On observe systématiquement une diminution voire une disparition de la goethite après le traitement d'irradiation au profit de la sidérite et dans une moindre mesure de la ferrihydrite. Un tel changement de phase, de la goethite vers d'autres oxydes (magnétite, ferrihydrite) avec une dose cumulée maximale de 466 kGy et un débit de dose de 22 kGy/h en présence de composés organiques est par ailleurs évoqué dans la littérature [53-55], mais reste difficilement comparables à nos expérimentations. D'autres travaux reportent également l'utilisation de traitement avec des rayonnements ionisants pour faciliter la dissolution d'oxydes ferriques [63-64]

Tableau 25: Résumé des phases cristallines détectées en fond de cellule et à la surface métallique mise à nu par la découpe

Nom échantillon après découpe	Expérience	Composés détéctés en fond de cellule	Composés détectés sur le surface métallique mise à nu par la découpe
GL1104 B	Traitement sans irradiation	Goethite	Sidérite* Goethite Magnétite
GL1104 C	Irradiation	Ferrihydrite	Sidérite
GL1105 A	Irradiation	Non vérifié	Non vérifié
GL1105 C	Traitement sans irradiation	Non vérifié	Non vérifié
GL1105D	Irradiation IRMA	Ferrihydrite*, goethite, lépidocrocite	Métal, sidérite, ferrihydrite
GL12 120a A	Irradiation	Ferrihydrite* Sidérite Goethite	Sidérite, métal
GL12 120a B	Traitement sans irradiation	Goethite	Goethite Sidérite

IV.2.4 Composé organique

Une goutte de la solution de l'échantillon irradié GL1105_A a été prélevée entre deux lames minces. Après séchage sous vide, des composés incolores ont précipité. La Figure 112 montre le spectre raman obtenu sur ces composés comparé au spectre simulé du formiate de sodium (fiche SDBS n° 2964). Les pics à 247, 772, 1359 et 2829 cm^{-1} semblent correspondre aux vibrations caractéristiques du formiate de sodium [124]. Le pic à 2435 cm^{-1} est un défaut du détecteur raman et les pics entre 1500 et 2400 cm^{-1} ont une intensité trop faible et sont attribués aux variations du bruit de fond.

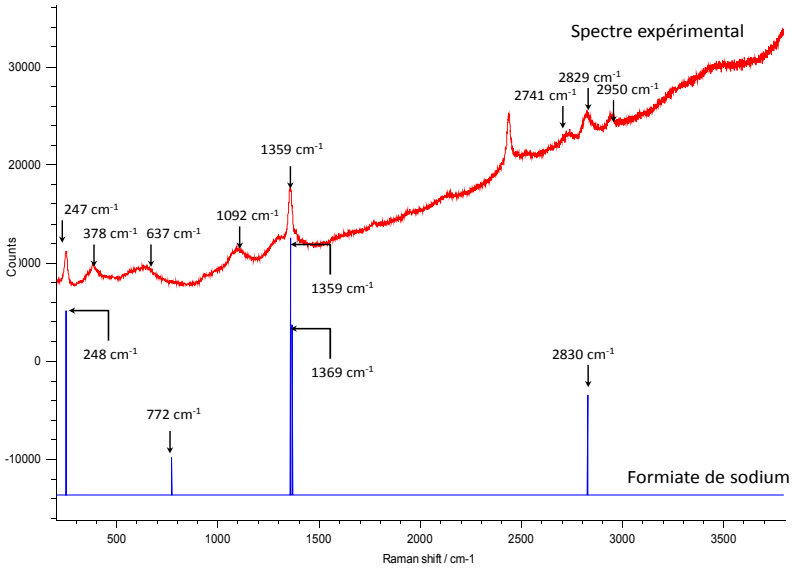


Figure 112: Spectre Raman obtenu sur les composés incolores résiduels de la solution de l'échantillon irradié GL11_05_A

IV.3 .Analyses de solutions

IV.3.1. Changement d'aspect

La Figure 113 montre une photographie de l'aspect de la solution avant et après irradiation. Après irradiation, la solution est de couleur jaune pâle et laiteuse alors que les solutions non irradiés étaient transparentes. Cet aspect laiteux a déjà été repéré dans des eaux de sites reconstituées irradiées par Smart et Gray dans la littérature. Ce changement d'aspect est difficilement explicable, en effet, l'irradiation peut induire des changements chimiques comme physique (optique notamment). Gray attribue cet aspect à la présence de fines particules organiques de type polymérique qui sont dues à la radiolyse du méthane initialement présent dans leur expérience.

.

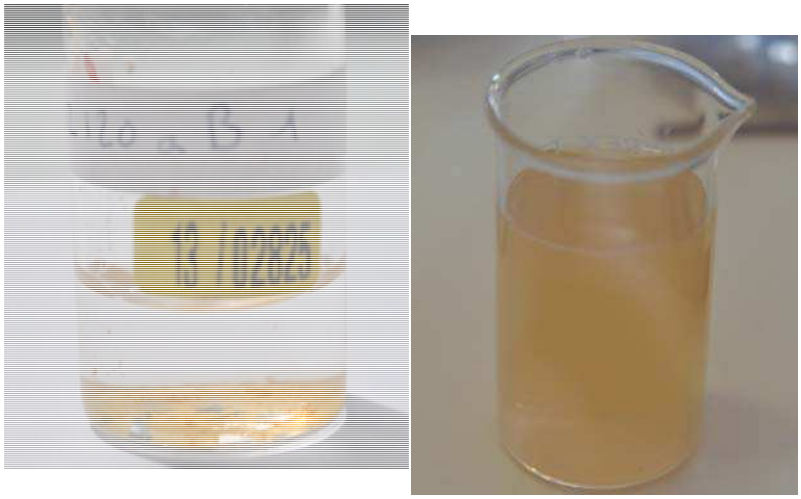


Figure 113: photographie de la solution de l'échantillon non irradié GL12_120a_B (gauche) et de la solution laiteuse de l'échantillon irradié GL12_120a_A (droite)

IV.3.2. pH et fer total en solution

Le Tableau 26 donne le pH et les mesures de fer total en solution après traitement des solutions sans et avec irradiation.

Tableau 26: Mesures de pH et de fer total en solution des solutions ayant contenu un échantillon archéologique

Echantillon	Expérience	Temps d'expérience(j)	Dose Cumulée(kGy)	Solution initiale	pH	Fer total en solution (mM)
GL1104 B	Traitement sans irradiation	19	0	eau deutérée desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 94/6	7,5	0,18
GL1104 C	Traitement avec irradiation	19	41	eau deutérée desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 94/6	7,6	0,56
GL1105 A	Traitement avec irradiation	7	37	eau desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 97/3	7,3	0,39
GL1105 C	Traitement sans irradiation	7	0	eau desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 97/3	7,3	0,095
GL1105D	Traitement avec irradiation (IRMA)	110	395	eau deutérée desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 94/6	7,5	0,92
GL12 120a A	Traitement avec irradiation	42	43	eau deutérée desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 94/6	7,2	0,097
GL12 120a B	Traitement sans irradiation	42	0	eau deutérée desaérée carbonatée à 10^{-2}M avec atmosphère N2/CO2 94/6	8,4	0,28

Avant traitement, le pH des solutions était de 7,6+/-0,3[7] . Seul l'échantillon GL12_120a_B (non irradié, 42 jours de traitement) présente une légère augmentation à l'issue du traitement. Pour l'ensemble des autres échantillons, aucune évolution liée à l'irradiation ou au temps d'expérimentation n'est discernable.

De la même manière, il n'a pas été possible de distinguer des tendances d'évolution pour les mesures de fer total en solution (de l'ordre de 10^{-5}-10^{-4}M) en fonction de la présence d'irradiation ou non.

IV.3.3. Espèces organiques

Le Tableau 27 donne les mesures de Carbone Organique Total en solution des échantillons GL1104_C et GL12_120a_A et GL12_120a_B. On constate que toutes les solutions contiennent des composés organiques qu'elles soient irradiés ou non, cependant, une augmentation du COT est constatée pour l'échantillon GL12_120a avec l'irradiation (facteur 3). Les autres échantillons n'ont pas été vérifiés.

[7] Mesure au papier pH directement après l'ouverture de la cellule de préparation de la solution carbonatée désaérée

Tableau 27: Mesures de COT des solutions ayant contenu un échantillon archéologique

Echantillon	Expérience	COT (mg/dm3)
GL1104 C	Traitement avec irradiation	15,7
GL12 120a A	Traitement avec irradiation	754
GL12 120a B	Traitement sans irradiation	215

Des mesures par chromatographie des acides carboxyliques ont été réalisées sur les échantillons GL1104_B, GL1104_C, GL1105_A et GL1105_C et sont répertoriées dans le Tableau 28.

Tableau 28: Mesures des concentrations en acides carboxyliques en solution des solutions ayant contenu un échantillon archéologique

Echantillon	Expérience	Acide formique (ppm)	Acide acétique (ppm)	Acide oxalique(ppm)
GL1104 B	Traitement sans irradiation	4,1	7,1	1
GL1104 C	Traitement avec irradiation	1,1	1,2	26
GL1105 A	Traitement avec irradiation	9	159	2,6
GL1105 C	Traitement sans irradiation	0,7	1,2	26

De l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique sont donc présents dans les solutions, qu'elles aient été irradiées ou non. On remarquera une forte augmentation de l'acide acétique pour l'échantillon irradié GL1105_A, ceci semble cohérent avec les analyses réalisées sur les échantillons de court-terme.

Comme pour les échantillons de court-terme, des composés organiques sont donc présent en solution avec et sans irradiation et leurs teneurs sembleraient augmenter avec l'irradiation. Cependant, le dosage de seulement certains acides carboxyliques a été réalisé et il se peut que d'autres espèces soient présentes en solution. La présence de composés organiques pour ces échantillons peut provenir soit de la réduction des carbonates présents dans la couche de produits de corrosion et en solution, soit d'espèces déjà présentes dans le milieu transformé des échantillons archéologiques.

IV.4.Bilan

La Figure 114 présente un schéma récapitulatif de nos expériences d'irradiation d'analogues archéologiques. Bien que les échantillons sans traitement présentent une certaine variabilité

intrinsèque de faciès de corrosion et que pour cette raison il est difficile de détecter un changement avec le traitement, on observe que globalement les systèmes de corrosion paraissent peu perturbés par l'effet de l'irradiation : les couches de produits de corrosion, le pH et le fer total en solution semblent inchangés. Autrement dit, les phases des couches de produits de corrosion semblent toutes être stables vis-à-vis de la radiolyse et aucunes nouvelles espèces n'apparaîtraient avec l'irradiation (nous n'avons pas détecté de phases marquées au deutérium).

Des phases ferriques ont été détectées en fond de cellule d'expérimentation et à la surface métalliques des échantillons : leur présence est probablement due au fait que les espèces de fer (III) initialement présentes vont tamponner le milieu, et ce, même avec un bullage pour avoir des conditions désaérés sur plusieurs jours d'expérience, comme l'avait déjà observé Saheb [33]. La nature de ces phases semble évoluer de la goethite sans irradiation vers d'autres espèces, notamment de la sidérite et de la ferrihydrite. De la sidérite, et non de la chukanovite a été détectée sur les surfaces métalliques, ce qui présente une différence par rapport aux échantillons de court-terme (probablement due aux différences de redox et de pH).

Des composés organiques liquides et solides ont comme pour les échantillons de court-terme été repérés, et leur quantité semble augmenter avec l'irradiation.

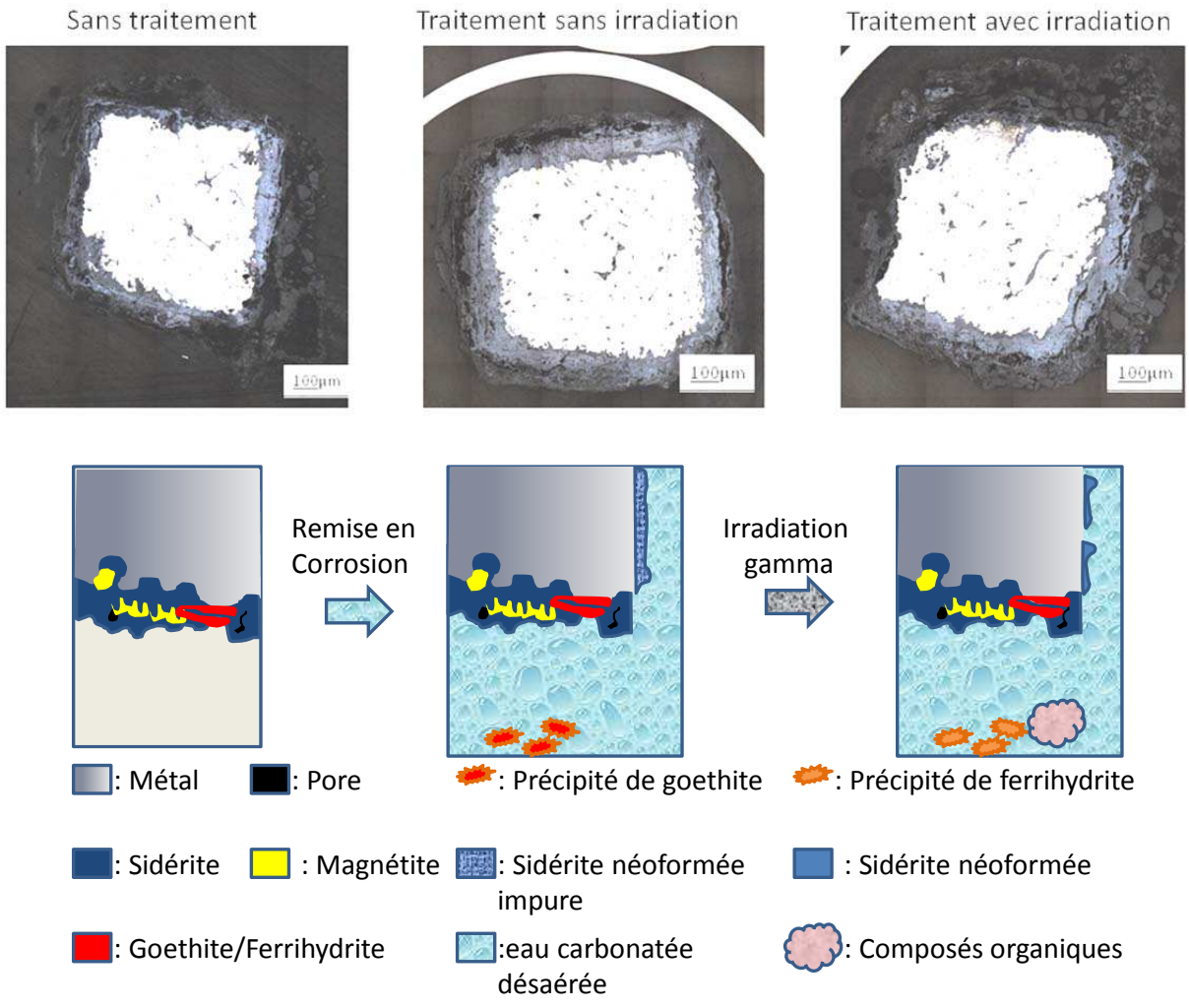


Figure 114: Schéma récapitulatif des résultats de l'étude d'irradiation d'analogues archéologiques

Chapitre 5 : Simulation des cinétiques du système H_2O-HCO_3^--Fe^{2+} sous irradiation

Chapitre.V Simulation des cinétiques du système H_2O-HCO_3^--Fe^{2+} sous irradiation

Dans ce chapitre, les simulations des cinétiques de formation et de disparition des espèces évoluant dans un milieu désaéré carbonaté en présence de fer seront présentées. Les conditions d'irradiations sont représentatives d'une part des expériences réalisées dans le cadre de cette étude et, d'autre part de celles du stockage des déchets [40]. Les simulations sont effectuées à l'aide du logiciel CHEMSIMUL®. Dans une première partie, les systèmes chimiques simulés seront décrits, ainsi que les hypothèses dimensionnant le système.
Dans une seconde partie, les simulations de l'évolution des variables expérimentales sous irradiation seront montrées et commentées, en proposant des hypothèses de mécanismes réactionnels. L'objectif de ce travail de simulation est de tenter d'expliquer les résultats expérimentaux.

V.1. Présentation du système

V.1.1 Groupes de réactions

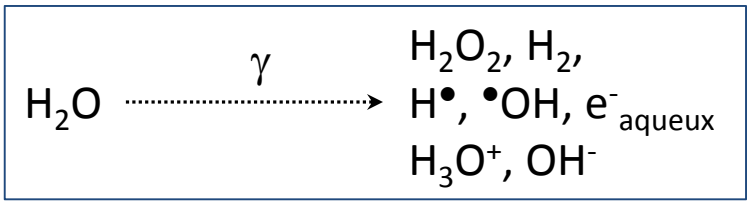
Dans le système de réactions utilisé dont le fichier récapitulatif est donné en annexe 2, on peut distinguer neuf groupes de réactions décrit dans le Tableau 29. Toutes les constantes de vitesse utilisées sont celles pour une température de 298,15 K.

Tableau 29: Groupe de réactions d'entrée dans le fichier de simulation

Groupe	Réaction mise en jeu	Nombre de réaction	Références
1	Réactions engendrées par la radiolyse de l'eau	29	NIST
2	Réactions engendrées par la radiolyse comprenant les espèces carbonatées	7	Cai, Auclair, Eriksen
3	Réactions engendrées par la radiolyse comprenant les espèces organiques issues de la réduction des espèces carbonatées	21	Cai, Auclair, Eriksen
4	Réactions engendrées par la radiolyse comprenant les ions FeII et FeIII	14	NIST, Bouniol, Eriksen
5	Réactions engendrées par la radiolyse comprenant les ions de FeI et FeIV	4	NIST
6	Réactions engendrées par la radiolyse comprenant des espèces radicalaires contenant du carbone et des ions FeII et FeIII	2	Eriksen, Hug, Buettner
7	Réactions d'équilibres acido-basiques	26	Bouniol, Auclair
8	Réactions d'équilibres gaz-liquide	6	calculé à partir de Stoltz
9	Réactions d'ajustement de formation de Fe^{2+} et de précipitation	5	

Les réactions impliquant l'ozone n'ont pas été prises en compte car nous n'avons pas détecté cette espèce expérimentalement, nous considérons donc qu'en milieu désaéré, la teneur en ozone est négligeable. De la même manière, les réactions impliquant l'azote n'ont pas été ajoutées car la teneur en azote dans nos expériences est négligeable compte tenu du vide effectué afin de réaliser l'opération de soudage des tubes.

Le groupe 1 correspond à l'ensemble de réactions (formation des espèces primaires) de la radiolyse sous rayonnements gamma de la molécule d'eau liquide qui peut être représenté par l'Équation 16 suivante :

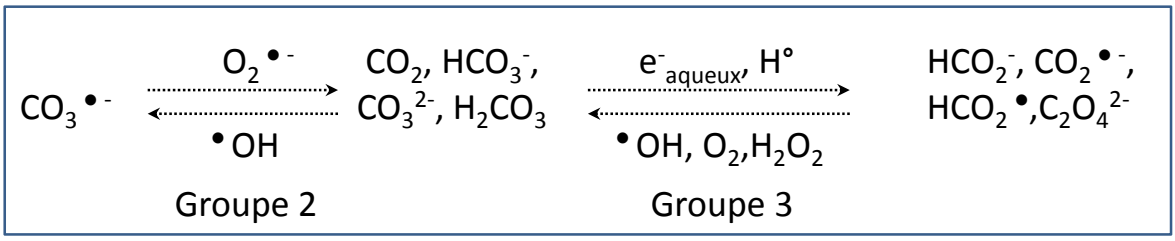


Équation 16: Equation générale de la radiolyse de la molécule d'eau

Le groupe 2 est une sélection des réactions comprenant les espèces carbonatées. On notera la formation de l'espèce radicalaire $CO_3^{\bullet -}$. Les réactions primordiales de ce groupe sont les oxydations rapides des espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} par le radical $OH^\bullet$ qui produit le radical $CO_3^{\bullet -}$ (réactions 202 et 203) :

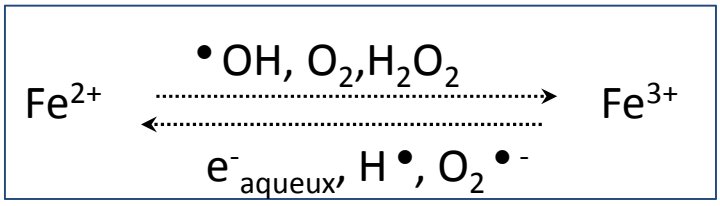
De telles réactions devraient influencer le pouvoir tampon de la solution (dépendant de la concentration en carbonates) ainsi que la teneur en gaz car le radical $OH^\bullet$ est le seul produit inhibant la production de dihydrogène introduit dans notre système.

Le groupe 3 est constitué, quant à lui, de réactions comprenant des espèces organiques formées à partir de la réduction des espèces carbonatées par radiolyse ; les résultats expérimentaux ont en effet permis de montrer la présence de telles espèces organiques dans nos systèmes d'étude, il est donc nécessaire de les introduire dans nos simulations. Les réactions introduites dans ce groupe sont citées dans plusieurs travaux [42-46]et le système de radiolyse de carbonates semble bien décrit. Cependant, dans la littérature, seules les cinétiques de réactions d'espèces organiques de types oxalate et formiate sont décrites. Ne connaissant pas la nature exacte de l'ensemble des espèces organiques détectées expérimentalement, nous n'avons pas pu ajouter de réaction supplémentaire. Les principales réactions de ces deux groupes peuvent être schématisées suivant l'Équation 17.



Équation 17: Equation générale de la radiolyse des espèces carbonatées

Le groupe 4 est constitué des réactions d'oxydoréduction sous rayonnement des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dont les plus importantes peuvent être généralisées par l'Équation 18.



Équation 18: Equation générale de la radiolyse des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}

Ce groupe comprend également les réactions d'oxydoréduction sous rayonnements des hydroxydes de fer aqueux [6].

Les réactions de ce groupe ont été sélectionnées lorsque leurs constantes de vitesse étaient élevées (au-delà de 10^7). Certaines réactions souvent citées dans la littérature avec une constante de vitesse faible ont également été ajoutées car elles pourraient être importantes pour des durées de simulation longues lorsque les réactifs sont présents en grande quantité à la fin de l'irradiation. C'est par exemple le cas de la réaction de Fenton (réaction 401). La réaction de Haber-Weiss n'a pas été prise en compte car sa constante de vitesse est extrêmement faible dans la gamme de pH étudiée[125] et parce que la concentration en ion superoxyde durant l'irradiation est très faible dans nos simulations (en dessous de 10^{-10}M).

Il existe dans la littérature [6-8] de nombreuses réactions de radiolyse comprenant des valences du Fer (I), (IV), (V) et (VI). Pour constituer le groupe 5, nous en avons sélectionné seulement 4 [44, 126] impliquant les ions Fer(I) et Fer(IV) car nous avons estimé qu'en anoxie, les ions Fer(V) et Fer(VI) ne devaient pas intervenir et que pour des études de longues durées, ces espèces, qui sont très peu stables en solution, ne devraient pas jouer un rôle primordial pour l'état final des systèmes. De fait nos simulations ont confirmé que des teneurs en fer de valence (I) et (IV) étaient très faibles (en dessous de 10^{-9} M), et donc que les valences (V) et (VI) étaient encore plus improbables.

Le groupe 6 comprend deux réactions d'oxydoréduction des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} avec des espèces radicalaires issues de la radiolyse des espèces carbonatées :

$$Fe^{2+} + CO_3^{\bullet-} = Fe^{3+} + CO_3^{2-} \qquad \text{(réaction 601)}$$

$$Fe^{3+} + CO_2^{\bullet-} = Fe^{2+} + CO_2 \qquad \text{(réaction 602)}$$

La réaction 601 est tirée des travaux de Eriksen[45]. La réaction 602 est inspirée des travaux de Buettner[49] qui a évalué la réduction de l'ion Fer (III) par le radical formiate dans la molécule de transferrine (protéine). Nous avons fait l'hypothèse que la constante de vitesse était la même que pour nos systèmes. Les constantes de vitesse de ces réactions sont relativement grandes et sont respectivement égales pour les réactions 601 et 602, à $1x10^8$ et $2{,}1x10^6$ $M^{-1}.s^{-1}$ (non limité par la diffusion). D'autres réactions sont probablement possibles, telles que celles entre les radicaux carbonatés et les complexes de fer hydroxylés ou encore la complexation des ions fer avec les espèces formiate et oxalate, mais il semble y avoir un manque de données cinétiques dans la littérature pour les réactions radiolytiques des espèces carbonatées et des espèces du fer. Il est encore difficile d'évaluer leur importance dans ce système.

Le groupe 7 a été établi pour simuler les équilibres acido-basiques mis en jeu dans notre système : l'autoprotolyse de l'eau, l'équilibre acido-basique du système carbonate et l'équilibre acido-basique des hydroxydes de fer.

Le groupe 8 représente les équilibres entre la phase liquide et la phase gaz de notre système pour les trois gaz principaux : H_2, O_2 et CO_2 (les phases gaz sont appelées H_{2G}, O_{2G} et CO_{2G} dans les réactions). Les constantes d'équilibres ont été calculées par la méthode proposée par Stolz [127](non détaillée) qui prend en compte la loi de Henry .

La chimie du solide (dissolution et précipitation) impliquant des cinétiques ne pouvant pas être modélisées simplement par CHEMSIMUL, les réactions du groupe 9 représentent des équations fictives basées sur des résultats expérimentaux (teneur en fer total, mesure de vitesses moyennes de corrosion sans irradiation) qui nous serviront de variables d'ajustement pour nos simulations. En

toute rigueur, il faudrait prendre en compte les phénomènes de transport et de diffusion dans la couche de produits de corrosion, nous avons fait l'hypothèse ici qu'ils sont négligeable en première approximation. Une étape importante consiste à modéliser l'apport d'ions Fe^{2+} issus des mécanismes de corrosion du métal. Trois modèles nous sont alors parus possibles :

Dans un premier temps, nous avons décidé de simuler uniquement l'apport en ions ferreux en solution causé par les mécanismes de corrosion du fer métallique par une réaction d'ordre 1 (Modèle 1):

$$M^{2+} = Fe^{2+} \qquad \text{Réaction 901}$$

Cette réaction implique une espèce fictive nommée M^{2+} qui représenterait le métal substrat et qui se solubiliserait au cours du temps. Elle ne prend pas en compte le dégagement de dihydrogène engendré par la réaction cathodique correspondante et est chimiquement incorrecte.

La constante de vitesse a été estimée de manière à ce que l'on ait, avec une concentration initiale de M^{2+} de 0,01 M, une concentration finale de fer total en solution de 2,10 mM au bout de 109 jours, ce qui correspond à la valeur expérimentale de l'échantillon irradié à 395 kGy (valeur également proche du fer total en solution de l'échantillon non irradié à 109 jours : 1,91 mM).

Dans ce modèle, seules les espèces solubles du fer seront simulées, le fer solide (produits de corrosion et précipité) n'est pas pris en compte. On fait donc l'hypothèse que les réactions pouvant se produire aux interfaces solide/liquide sont limitées. Cette hypothèse est raisonnable dans la mesure où la quantité de telles interfaces est limitée dans notre système. Ce modèle présente l'intérêt d'étudier l'impact de la libération du fer sur la radiolyse de l'eau.

Dans un second temps, la réaction 801 est remplacée par la réaction 911 et 921 qui représentent les équations de corrosion, respectivement, en milieu désaéré d'eau pure et en milieu désaéré carbonaté. Elles ont été introduites dans le modèle afin de prendre en compte le dégagement en dihydrogène. Le Modèle 2 considère les conditions en eau désaérée sans carbonate et inclut la réaction 911 :

$$Fe + H^+ = Fe^{2+} + OH^- + H_2 \qquad \text{Réaction 911}$$

Le Modèle 3, quant à lui considère des conditions en eau désaérée carbonatée (réaction 921):

$$Fe + HCO_3^- = Fe^{2+} + CO_3^{2-} + OH^- + H_2 \qquad \text{Réaction 921}$$

Pour rappel, les réactions réelles de corrosion anoxique sont :

$$Fe + 2H_3O^+ = Fe^{2+} + 2H_2O + H_2 \text{ (milieu d'eau anoxique pure)}$$

$$Fe + 2HCO_3^- = Fe^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2 \text{ (milieu d'eau anoxique carbonatée)}$$

Ces réactions réelles n'ont pu être ajoutées telles quelles car le formalisme de CHEMSIMUL prend en compte des réactions d'ordre 2 maximum. Un ion hydroxyde a donc été ajouté dans les produits pour rééquilibrer les équations, et il manque une molécule d'eau qui nous considérons comme implicite car en excès (solvant) dans la réaction 921. Les constantes de vitesse utilisées ont été calculées via la quantité de fer qui a servi au calcul de vitesse de corrosion des échantillons non

irradiés à 340 jours de manière à ce que le nombre de moles de fer soit égal au nombre de moles de dihydrogène (voir chapitre II paragraphe). Ces deux modèles ont le même sens chimiquement, seules les constantes de vitesses sont différentes car elles ont été calculées avec des concentrations en réactifs différentes pour obtenir la même valeur de fer consommé au bout de 340 jours (la concentration initiale en H_3O^+ et en HCO_3^- sont différentes : $5,62x10^{-10}$M pour H_3O^+ et $9,23x10^{-3}$M pour HCO_3^-).

Enfin, les réactions de précipitation des carbonates de fer ont été ajoutées. Elles nous serviront à estimer la teneur en carbone inorganique en solution qui prend en compte la phase solide. Les constantes de réaction de précipitation de la chukanovite n'étant pas parfaitement identifiées, nous avons uniquement considéré les réactions correspondant à la précipitation de sidérite. Elles ont été calculées à partir de la constante de solubilité de la sidérite[128]. Les simulations réalisées avec ces réactions sont appelées modèle 2bis (couplé avec le modèle 2) et modèle 3bis (couplé avec le modèle 3).

V.1.2 Données d'entrée du système

Les rendements radiolytiques primaires utilisés [39] pour toutes les simulations correspondent à ceux observés en irradiation gamma et sont donnés par le Tableau 30. Les rendements radiolytiques utilisés supposent que les concentrations en capteurs de radicaux ne soient pas trop élevées (capteurs de radicaux hydroxyle par exemple). En général, ces concentrations sont inférieures à 0,1M pour ne pas capter les radicaux dans les grappes d'ionisation.

Tableau 30: Rendements primaires utilisés dans les simulations

$G(H_2)=0.45$
$G(e^-_{aqueux})=2.66$
$G(H°)=0.55$
$G(OH^-)=0.1$
$G(H_2O)=-6.87$
$G(H^+)=2.76$
$G(OH°)=2.67$
$G(H_2O_2)=0.72$

Les concentrations initiales entrées dans le système correspondent aux valeurs expérimentales : la concentration initiale en carbonate est de 10^{-2} M et le pH après 15 jours de corrosion est autour de 9,25 (pH mesuré sans irradiation pour la durée la plus courte d'expérimentation : c'est le pH que l'on considère comme celui du système avant irradiation). Le Tableau 31 donne les valeurs des concentrations en H_3O^+, OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} correspondant à ces valeurs expérimentales.

Tableau 31: Concentration initiales utilisées dans les simulations

Espèces	Concentration (M)
H_2O	55,54
H^+	5,62E-10
OH^-	1,78E-5
CO_3^{2-}	7,68E-4
HCO_3^-	9,23E-3

Les conditions d'irradiation de l'étude (durée d'irradiation, débit de dose et dose cumulée) sont données dans le Tableau 32 et correspondent aux conditions expérimentales et à deux conditions de débit de dose (1 et 10 Gy/h) destinées à représenter des conditions comparables au système de stockage avec nos durées expérimentales d'irradiation.

Tableau 32: Conditions d'irradiation utilisées dans les simulations

Conditions d'irradiation	Dose cumulée(kGy)	Débit de dose (Gy/h)	Durée effective d'irradiation(j)	Durée d'expérimentation(j)
REPRESENTATIVES DE NOS EXPERIENCES	0	0	0	14
	0	0	0	43
	0	0	0	109
	0	0	0	223
	0	0	0	340
	8	300	1,3	15
	38	300	6	15
	395	300	47	109
	697	300	86	340
	1088	1000	47	109
	1918	1000	86	340
REPRESENTATIVES DU STOCKAGE	1,128	1	47	109
	2,064	1	86	340
	0,144	1	6	15
	0,0312	1	1,3	15
	11,28	10	47	109
	20,64	10	86	340
	1,44	10	6	15
	0,312	10	1,3	15

Par souci de simplicité, et contrairement aux conditions d'irradiation expérimentales de cette étude, une irradiation en continu est présentée dans la suite. Des tests simulant des irradiations discontinues ont été effectués. Les résultats obtenus sont similaires. Le Tableau 33 résume les réactions de ce groupe avec les constantes de vitesse utilisées.

Tableau 33: Récapitulatif des réactions d'hypothèse modèle utilisé dans les simulations

Réaction n°	Equation de la réaction	Constante de vitesse	Modèle
901	M[++]=Fe[++]	A=2.5d-8 avec [M[++]]=0.01M	1
911	Fe + H[+]=Fe[++] +OH[-]+H2	A=39 avec [Fe]=1M	2
921	Fe + HCO3[-]=Fe[++] +CO3[--] +H2 +OH[-]	A=2.51D-7 avec [Fe]=1M	3
931	Fe[++]+CO3[--]=FeCO3	A=4.89D9	bis
932	FeCO3=Fe[++]+CO3[--]	A=1D4	

V.2. Simulation de la variation de pH

Lors des expériences réalisées pour cette étude, un des effets observable pour les solutions anoxiques carbonatées en présence de fer métallique est la baisse du pH. Nous présentons ici la simulation de ce paramètre en fonction des différents modèles.

V.2.1 Effet de la présence de fer

Sans apport de fer en solution, les pH simulés sont invariant quelle que soit la dose cumulée (Figure 115). La baisse de pH est donc clairement liée à la radiolyse en présence des espèces du fer.

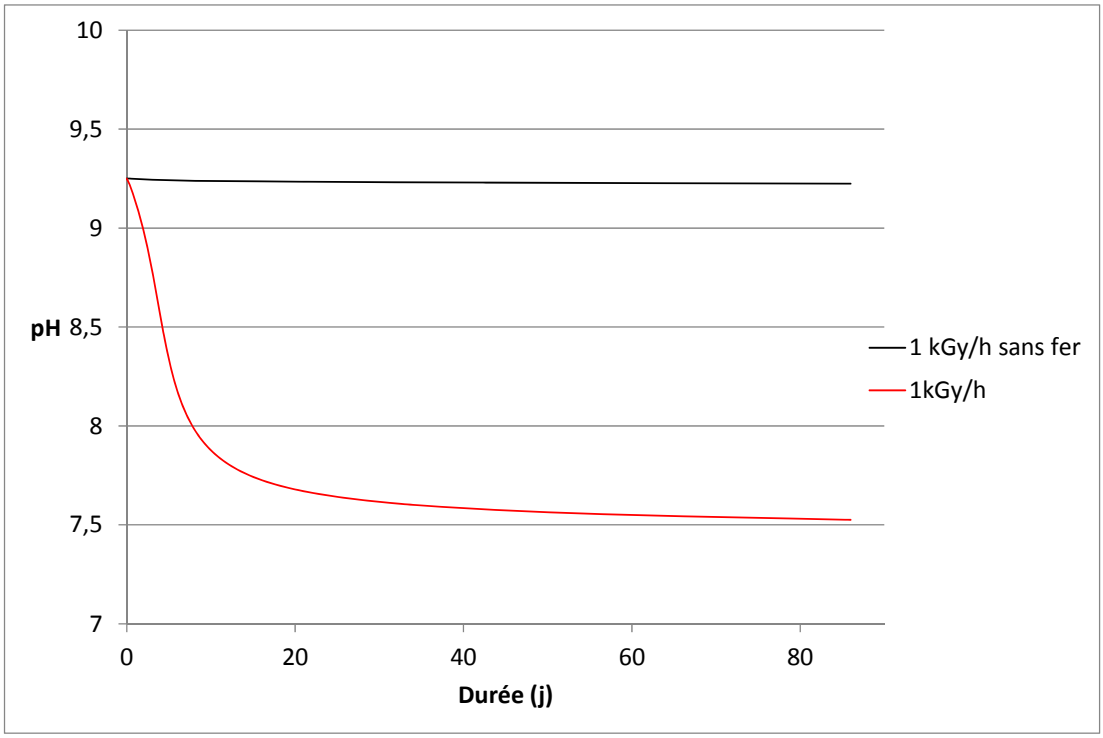


Figure 115: pH simulés en fonction de la durée d'irradiation à 1 kGy/h suivant la présence et l'absence de fer (modèle 3)

L'oxydation par les produits de radiolyse de Fe^{2+} en Fe^{3+} suivi de la complexation de l'ion Fe^{3+} avec les ions hydroxyde va être la cause de la baisse de pH dans nos simulations. Cette oxydation va se produire notamment avec le peroxyde d'hydrogène via la réaction de Fenton (réaction 401), avec l'oxygène moléculaire crée (réaction 405) par la radiolyse des carbonates (recombinaison de l'ion superoxyde crée par la réaction 321) et avec le radical carbonate $CO_3^{\bullet-}$ (réaction 601). Le Tableau 34 donne les réactions impliquées dans la baisse du pH sous irradiation. Les réactions 401 et 601 produisent des espèces qui tendent à augmenter le pH (OH^- et CO_3^{2-}). Cependant, l'ion ferrique créé

va compenser largement cette augmentation théorique par sa complexation avec les ions OH^- via les réactions 711 à 718.

Tableau 34: équations agissant le pH dans les simulations

Réaction	n°réaction	k
$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+OH^{\bullet}+OH^-$	401	63
$Fe^{2+}+O_2 \leftrightarrow Fe^{3+}+O_2^{\bullet-}$	405 (équilibre avec 408)	13
$Fe^{2+}+CO_3^{\bullet-} \rightarrow Fe^{3+}+CO_3^{2-}$	601	1E+08
$Fe^{3+}+xOH^- \leftrightarrow Fe(OH)_x^{(3-x)}$	711 à 718	

Si l'on enlève simultanément les réactions 401, 405 et 601 dans les simulations, on obtient un pH qui va se comporter comme s'il n'y avait pas d'irradiation (Figure 116), ce qui prouve bien que l'état redox du système est à l'origine de la baisse de pH sous irradiation. Les constantes de vitesse des réactions 401 et 405 sont relativement lentes, ce qui laisse à penser que le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène sont des paramètres importants pour le comportement du pH sous irradiation. Le radical carbonate est aussi très influant.

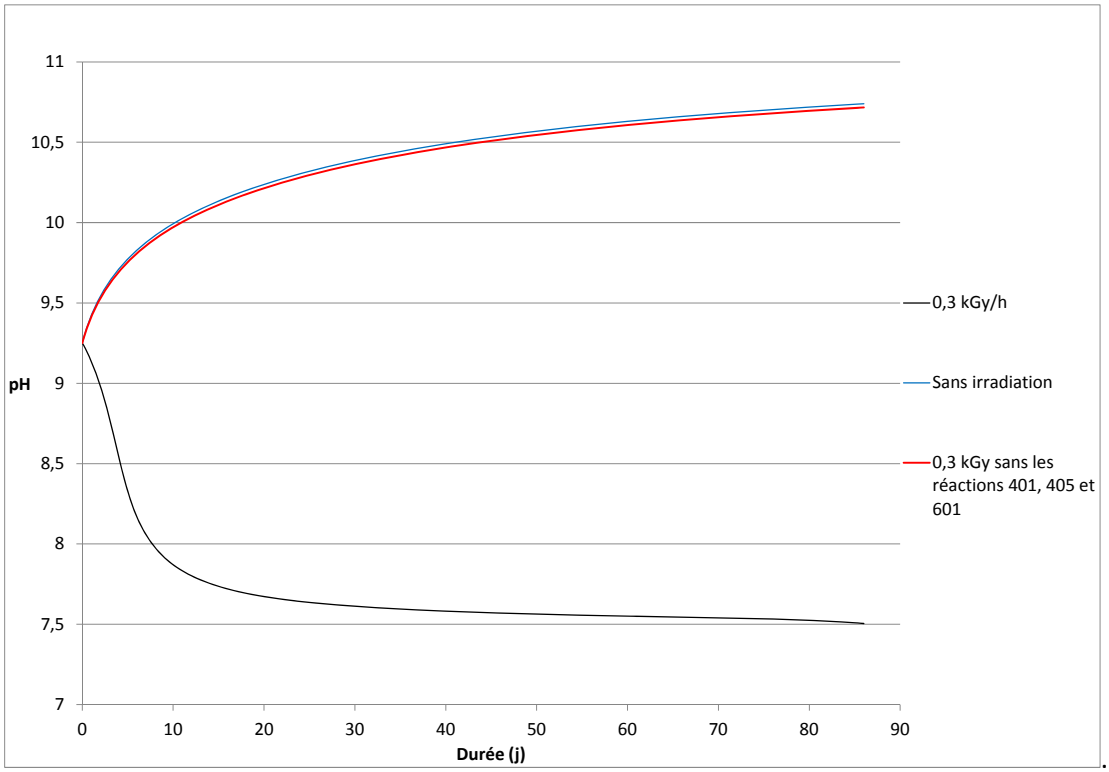


Figure 116: pH simulés en fonction de la durée d'irradiation en fonction de la présence et de l'absence des réactions 405 et 408

V.2.2 Effet de l'irradiation

La Figure 117 représente la simulation selon les modèles de l'évolution du pH en fonction du temps pour une dose cumulée de 1088 kGy pendant une durée effective de 47 jours d'irradiation (débit de dose de 1 kGy/h) pour une durée totale de simulation de 109 jours. On observe que le pH baisse pendant l'irradiation pour les trois modèles et continue d'évoluer après l'irradiation : continue de baisser pour le modèle 1, augmente pour le modèle 2, diminue puis augmente pour le modèle 3. Cette évolution hors irradiation signifie que le système n'est pas à l'équilibre après l'irradiation. Nous nous intéresserons par la suite uniquement au pH en cours et en fin d'irradiation. Nous ne prendrons pas en compte le phénomène de remise d'équilibre post-irradiation.

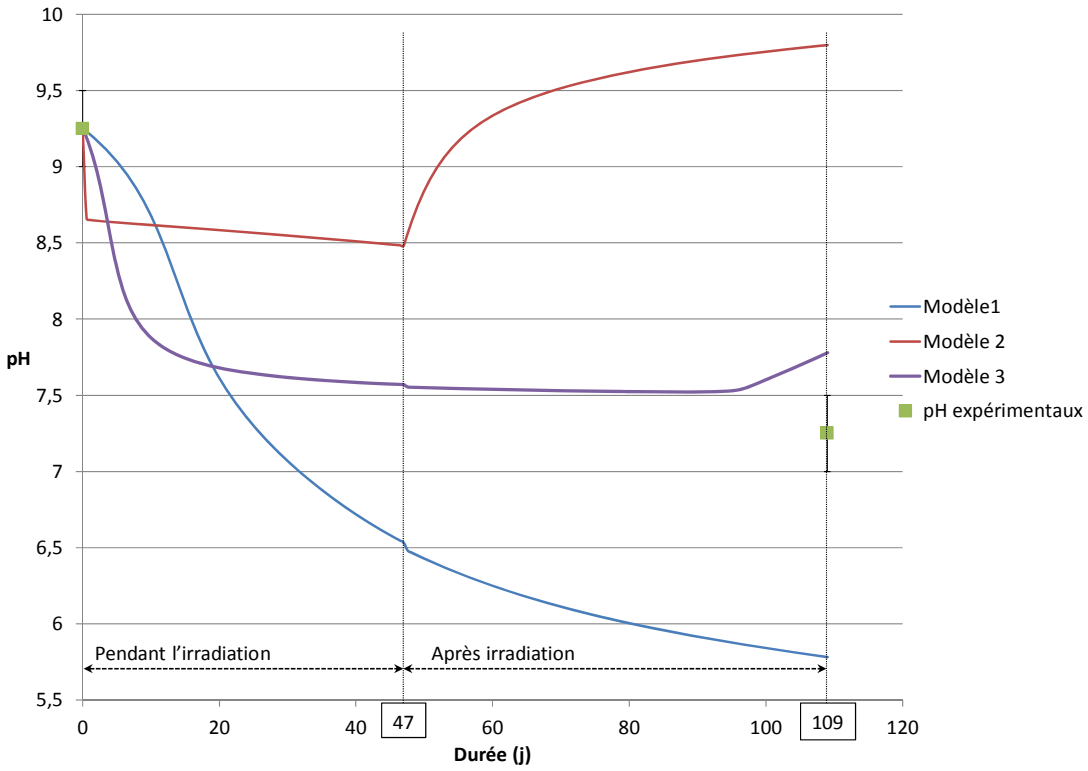


Figure 117: Simulations du pH en fonction de la durée d'expérimentation irradié 47 jours à 1 kGy/h selon les modèles 1, 2 et 3

On constate qu'au cours de l'irradiation, pour les trois modèles utilisés, il y a une baisse de pH avec la dose cumulée comme pour nos expériences. Pour le modèle 1, cette baisse est plus importante que celle indiquée par la valeur expérimentale (pH de 6,5 au lieu de 7,25) et pour les modèles 2 et 3, cette baisse est moins importante (pH de 8,5 et de 7,6 au lieu de 7,25). Les Figure 118 à Figure 120 représentent les pH simulés des trois modèles en fonction des durées d'irradiation de nos expériences (jusqu'à 86 jours d'irradiation effective) pour des débits de dose utilisés dans nos expériences (0,3 kGy/h et 1 kGy/h) et pour des débits de dose représentatifs du système de stockage des déchets nucléaires (1 et 10 Gy/h).

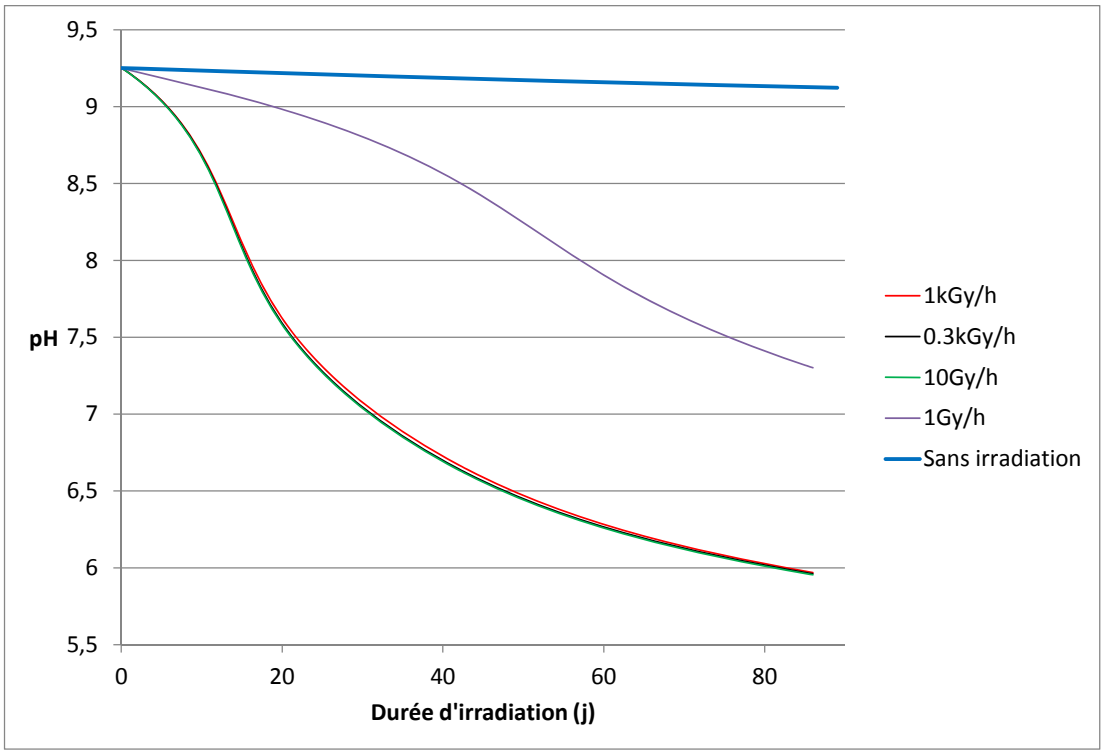


Figure 118: Simulations du pH pour 86 jours d'irradiation en fonction du débit de dose selon le modèle 1

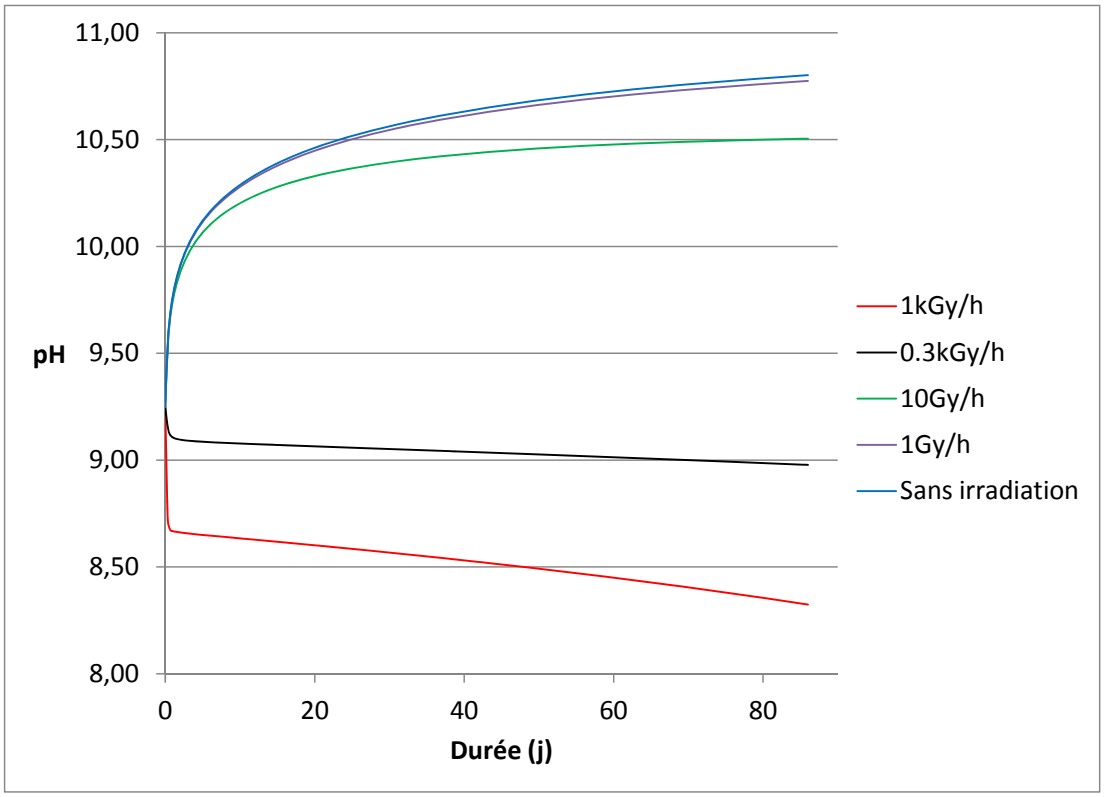


Figure 119:Simulations du pH pour 86 jours d'irradiation en fonction du débit de dose selon le modèle 2

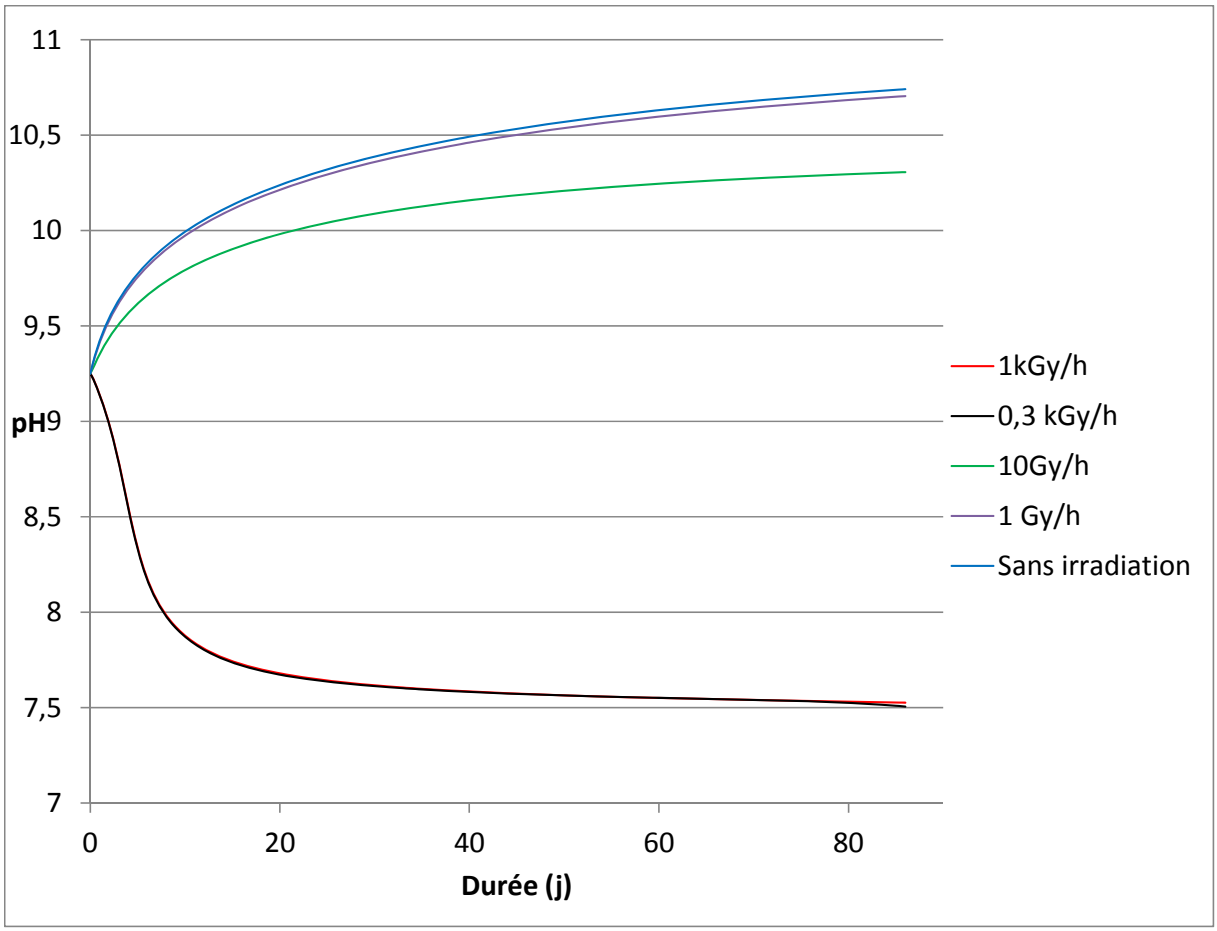


Figure 120: Simulations du pH pour 86 jours d'irradiation en fonction du débit de dose selon le modèle 3

D'après ces simulations, pour les trois modèles utilisés, il apparait que la baisse du pH dépend du débit de dose. On atteint une valeur de pH minimale invariante suivant le débit de dose à partir d'une certaine valeur de débit de dose qui se situe entre 1 et 10 Gy/h pour le modèle 1, entre 10 et 300 Gy/h pour le modèle 3 et entre 300 et 1000 Gy/h pour le modèle 2 (simulations à des débits de doses plus élevées non montrées pour ce modèle). Une simulation plus précise du pH à la fin de l'irradiation selon le débit de dose appliqué avec le modèle 3 est donnée dans la Figure 121. On y voit que le pH atteint une valeur minimale autour de 40-50 Gy/h.

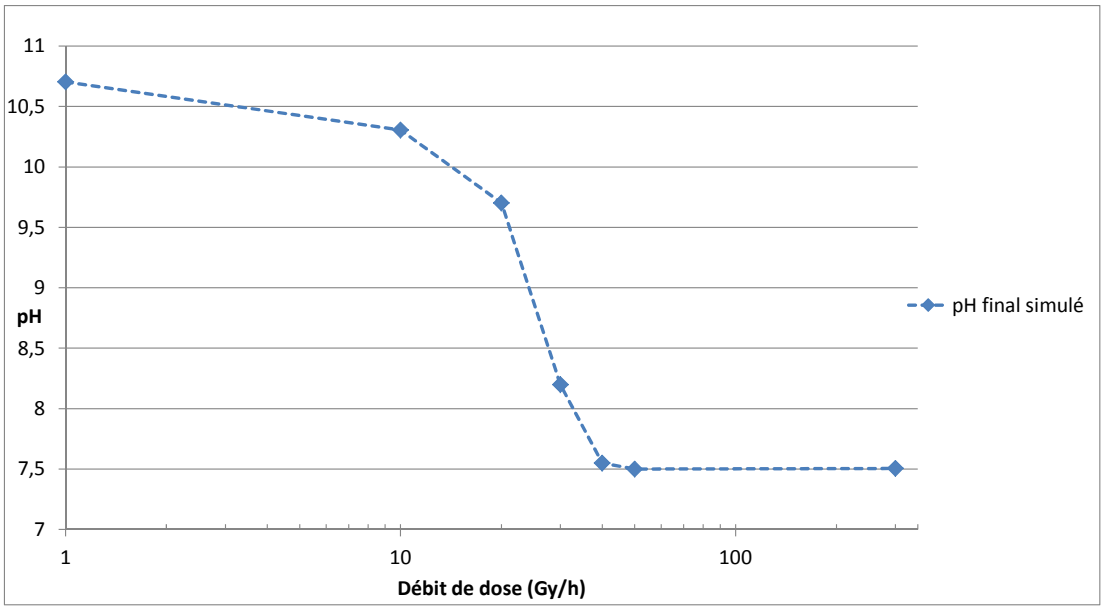


Figure 121: Simulations du pH après 86 jours d'irradiation selon le débit de dose (modèle 3)

Les simulations avec les modèles 2bis et 3bis ne sont pas représentées car ils ne montrent pas une baisse du pH en fonction de la dose cumulée (augmentation du pH de même allure que sans irradiation). Ceci est dû au déplacement de l'équilibre acido-basique des espèces carbonatées vers des pH basiques créés par la réaction de précipitation en carbonate de fer. Ces modèles sont basés sur la sidérite et non la chukanovite, qui est le produit de corrosion expérimental. Cela pourrait expliquer pourquoi nous n'arrivons pas à simuler la baisse de pH pour ces modèles. De plus, on peut imaginer que comme la chukanovite comprend deux fonctions hydroxyle dans sa structure cristalline cela pourrait compenser l'augmentation du pH lié à l'équation 931. Rappelons par ailleurs que nous n'avons pas représenté les équations de précipitation de la chukanovite, notamment à cause du fait que le formalisme d'entrée des réactions de CHEMSIMUL nécessite des réactions bimoléculaires pour un composé final comportant beaucoup de ligand : $Fe_2(OH)_2CO_3$.

La comparaison des pH expérimentaux à ceux issus des simulations par les trois modèles est présentée par la Figure 122. On observe qu'à l'exception de la valeur expérimentale à 8 kGy, toutes les valeurs expérimentales sont bornées entre deux valeurs simulées avec un écart allant de 0,1 à 0,9. De 395 à 697 kGy, le pH expérimental se situe entre le modèle 2 et le modèle 3. A 38 kGy et au-delà de 1088kGy, le pH expérimental se situe entre le modèle 3 et le modèle 1.

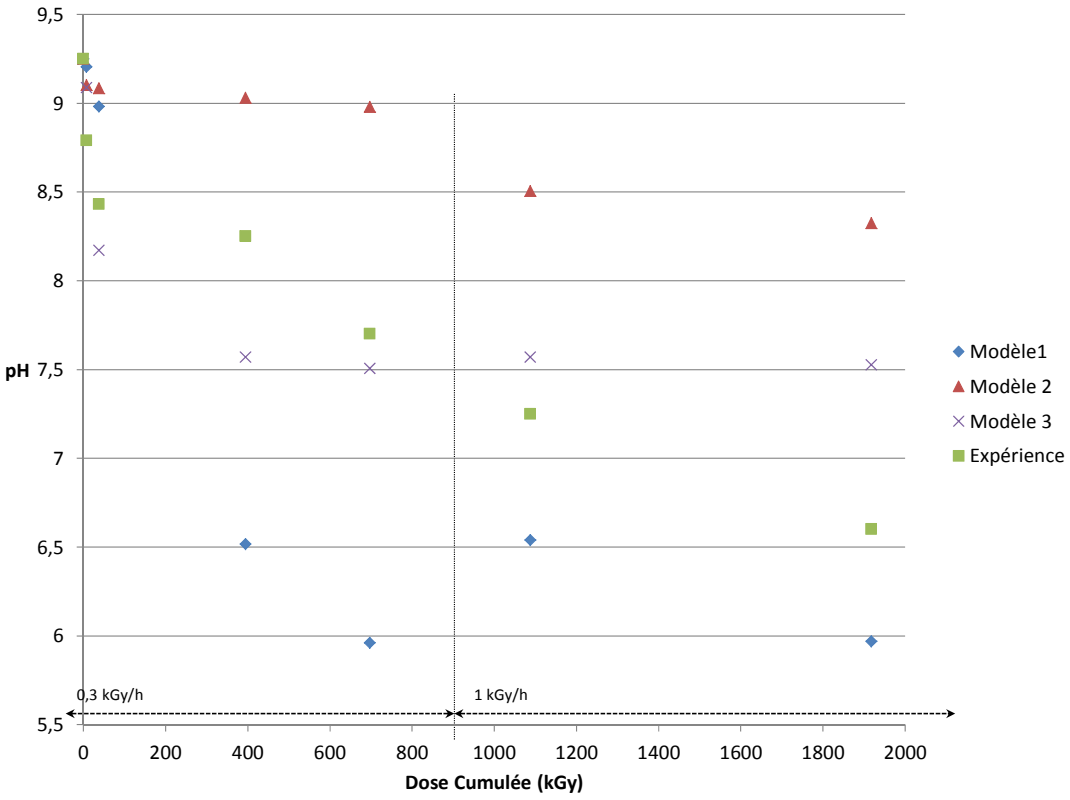


Figure 122: Simulations du pH en fonction des doses cumulées expérimentales selon les modèles 1, 2 et 3

V.3 Etude des espèces du fer

V.3.1 Fer total en solution

Les Figure 123 et Figure 124 montrent les simulations de l'évolution du fer total en solution sur 86 jours pour chaque modèle sans irradiation et avec irradiation à 0,3 kGy/h (soit 697 kGy en dose cumulée). Ces simulations montrent un comportement de la dissolution du fer métal très différent suivant le modèle utilisé. En effet, pour le modèle 1, la quantité de fer dissout est inchangée avec le rayonnement. Ceci s'explique par le fait que la réaction 901 M^{2+}=Fe^{2+} n'a pas lieu d'être modifiée avec le rayonnement. Pour les modèles 2 et 2bis, la quantité de fer dissout augmente largement avec l'irradiation avec un facteur de l'ordre de 10^2. Pour les modèles 3 et 3bis, la quantité de fer dissout augmente légèrement avec l'irradiation (facteur d'environ 2), ceci semble être dû aux différences de constantes cinétiques entre les modèle 2 (réaction 911) et 3 (réaction 921). On constate également que l'effet de la précipitation (modèles 2bis et 3bis) fait logiquement diminuer la teneur en fer total en solution.

La Figure 125 montre l'évolution de la concentration du carbonate de fer en fonction de la dose cumulée pour un débit de dose de 0,3 kGy/h. Cette concentration atteint un maximum pour une dose cumulée de l'ordre de 380 kGy et diminue au-delà. Un phénomène de dissolution du carbonate de fer a donc lieu ce qui peut correspondre au changement d'espèce carbonate prédominante. Cependant, ces réactions correspondent tiennent uniquement compte de la siderite. Il faudrait donc

connaître les mécanismes réactionnels ainsi que les constantes de vitesse de la chukanovite pour réaliser de meilleures simulations[8].

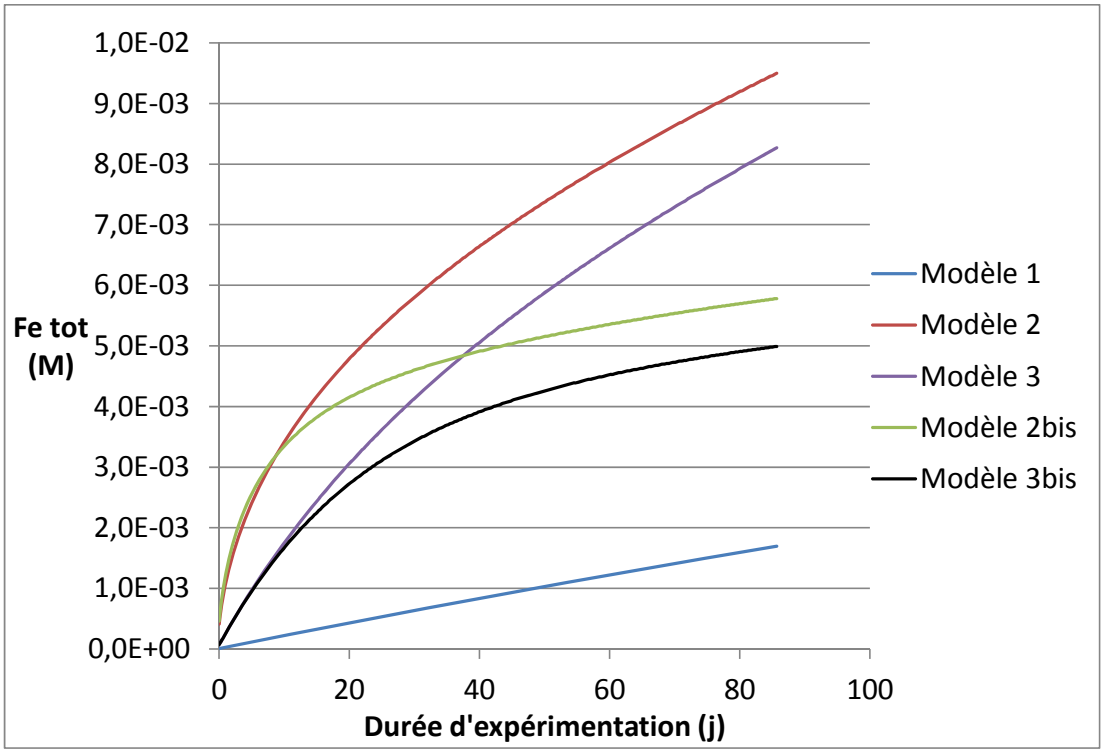


Figure 123: simulations du fer total en solution en fonction de la durée d'expérimentation en fonction des modèles choisis sans irradiation

[8] Des tests (non représentés) ont été réalisés avec des constantes de vitesse calculés à partir de la constante de solubilité de la chukanovite. Ils se sont avérés peu concluant, car, parmi d'autres paramètres, la réaction de précipitation était mal représentée.

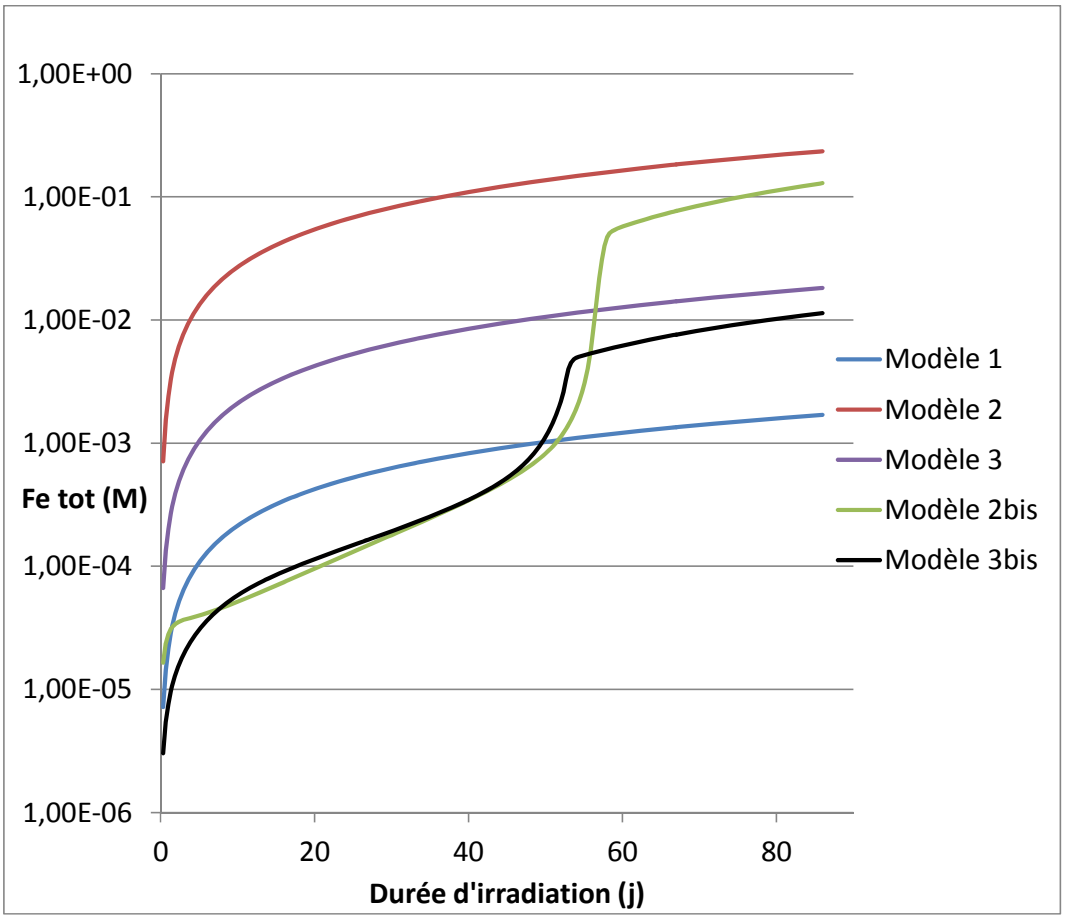


Figure 124: simulations du fer total en solution en fonction de la durée d'irradiation selon les modèles à 0,3 kGy/h

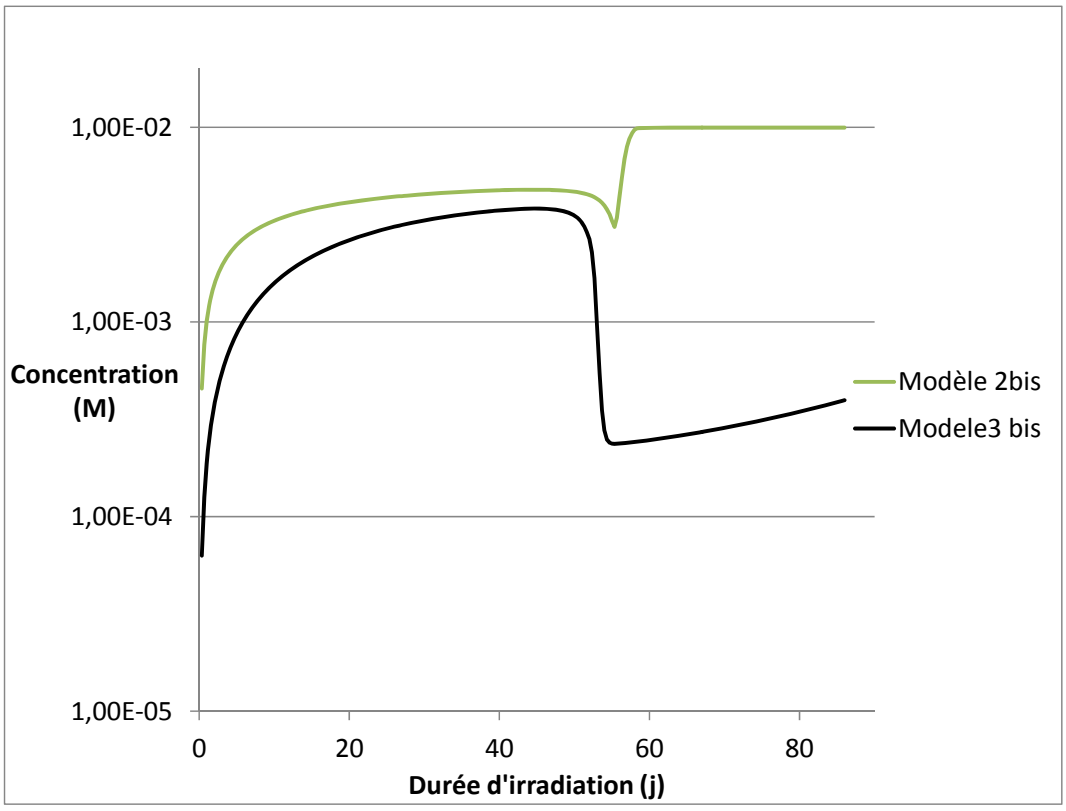


Figure 125: simulation de la concentration en carbonate de fer en fonction de la durée d'irradiation à 0,3 kGy/h

Expérimentalement, la concentration du fer total en solution augmente avec le temps d'expérience et ce, à partir d'une certaine dose et/ou d'un certain débit de dose. La Figure 126 compare les valeurs simulées des modèles les plus cohérents en fonction de nos conditions d'expérience, avec les valeurs expérimentales. On constate qu'entre 8 et 395 kGy et à 1088 kGy, les valeurs expérimentales sont situées entre les modèles 1 et 3, avec un facteur 5 maximum. Aux plus longues durées d'irradiation (47 jours soit 697 et 1918 kGy), les valeurs expérimentales sont comprises entre les modèles 1 et 3 bis. Le modèle 3bis traduirait donc mieux le phénomène expérimental d'augmentation de fer total en solution à partir d'une certaine dose et/ou d'une certaine dose cumulée.

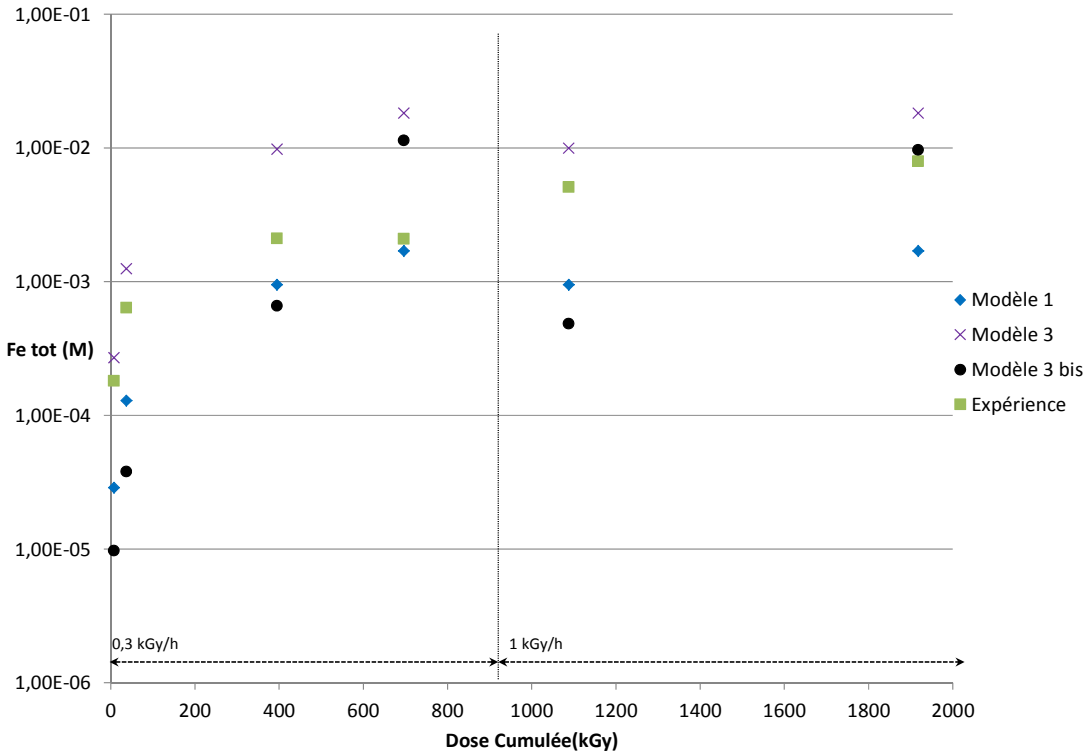


Figure 126: Simulations du fer total en solution en fonction des doses cumulées expérimentales selon les modèles 1, 3 et 3bis

V.3.2 Etude de l'évolution de la valence du fer avec l'irradiation

Les Figure 127 et Figure 128 montrent les résultats des simulations avec le modèle 3 respectivement de l'accumulation de la somme des espèces de fer (II) et de l'accumulation de la somme des espèces de fer (III) suivant les débits de doses expérimentaux et les débits de dose représentatifs du stockage des déchets, et ce en fonction de la durée d'irradiation (jusqu'à 86 j). On observe que la teneur en espèces de fer (II) diminue et la teneur en fer(III) augmente avec l'augmentation du débit de dose et qu'il y a une valeur maximale de fer(III) à partir d'un certain débit de dose. Les espèces de fer (III) vont devenir prédominantes par rapport à celles de fer (II) à partir d'un débit de dose situé entre 10 et 300 Gy/h d'après ce modèle : sans irradiation aucune réaction ne permet la production de fer (III).

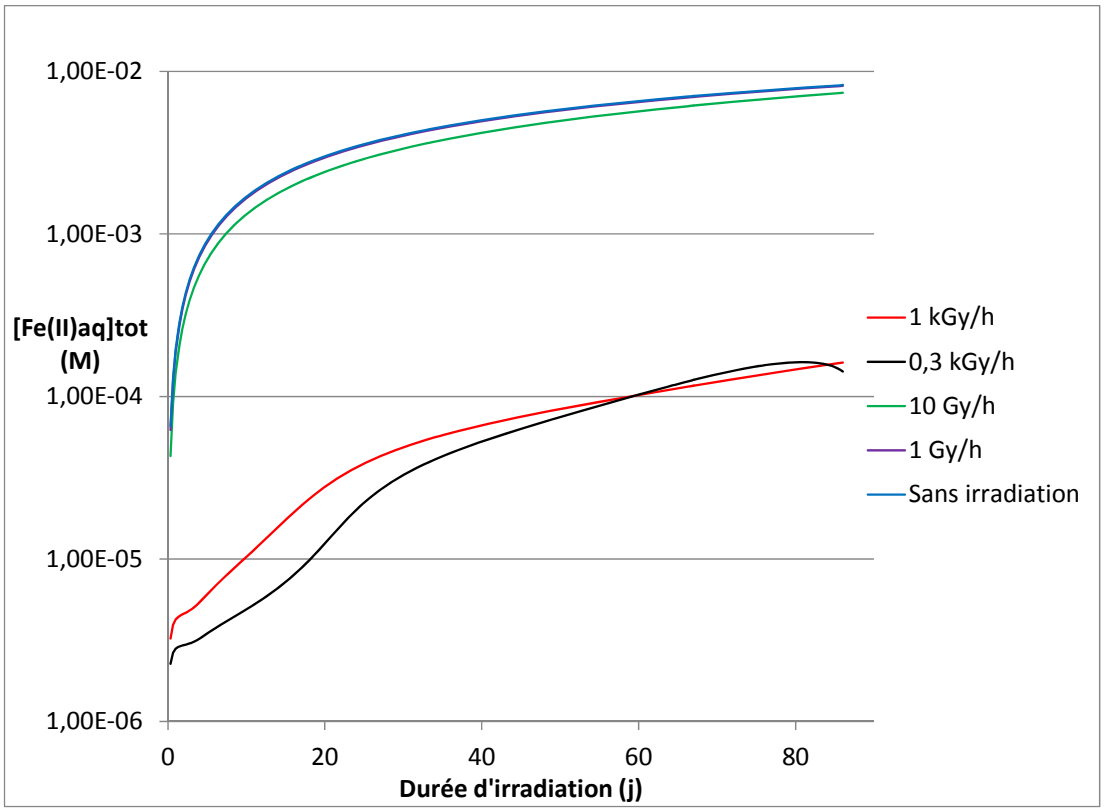


Figure 127: Simulation des espèces aqueuses de fer de valence (II) en fonction de la durée d'irradiation selon le débit de dose (modèle 3)

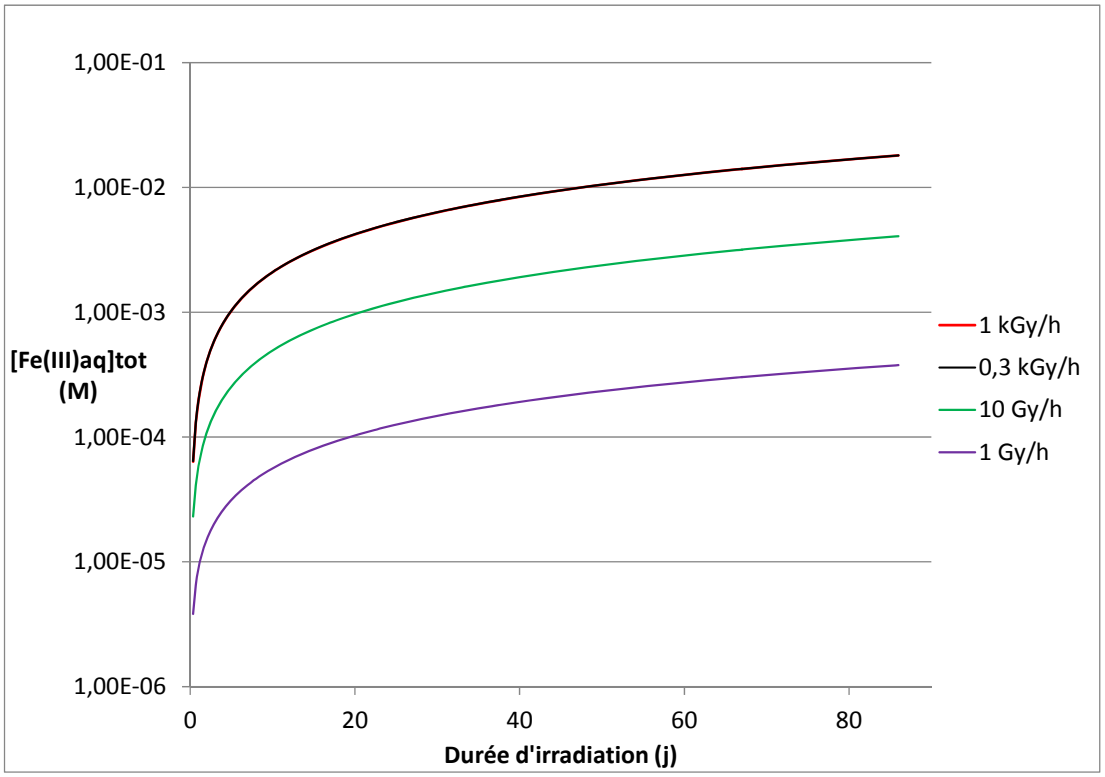


Figure 128 : Simulation des espèces aqueuses de fer de valence (III) en fonction de la durée d'irradiation selon le débit de dose (modèle 3)

Les évolutions de la distribution des espèces aqueuses de fer (II) et de fer (III) sont :

-Pour les espèces de Fe(II), l'ion Fe^{2+} est l'espèce la plus importante.

-Pour les espèces de Fe(III), les espèces $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_4^+$ vont être les principales espèces, et leur distribution varie légèrement suivant la dose cumulée car le pH varie également.

Dans nos expériences, la chukanovite détectée sur nos échantillons est de valence (II).D'après ces simulations, la valence (III) du fer est donc la plus importante sous irradiation. Ceci pourrait expliquer que certaines phases ferriques ont été détectées à des doses cumulées élevées (cf. Chapitre III paragraphe 1.2). De plus, les espèces de Fe II sont plus solubles que les espèces de Fe III. La précipitation des espèces de Fe III semble donc plus probables ici lorsque leur concentration augmente. La Figure 129 représente l'accumulation de la somme des espèces de Fe II et l'accumulation de la somme des espèces de Fe III pendant et après irradiation (suivant la durée d'expérimentation de nos échantillons). L'accumulation des espèces de Fe II continue après irradiation à cause de la réaction 921. On s'aperçoit qu'au bout d'une certaine durée d'expérimentation sans irradiation, les espèces de Fe II redeviennent prédominantes. Ceci est cohérent avec la détection de la chukanovite sur nos échantillons.

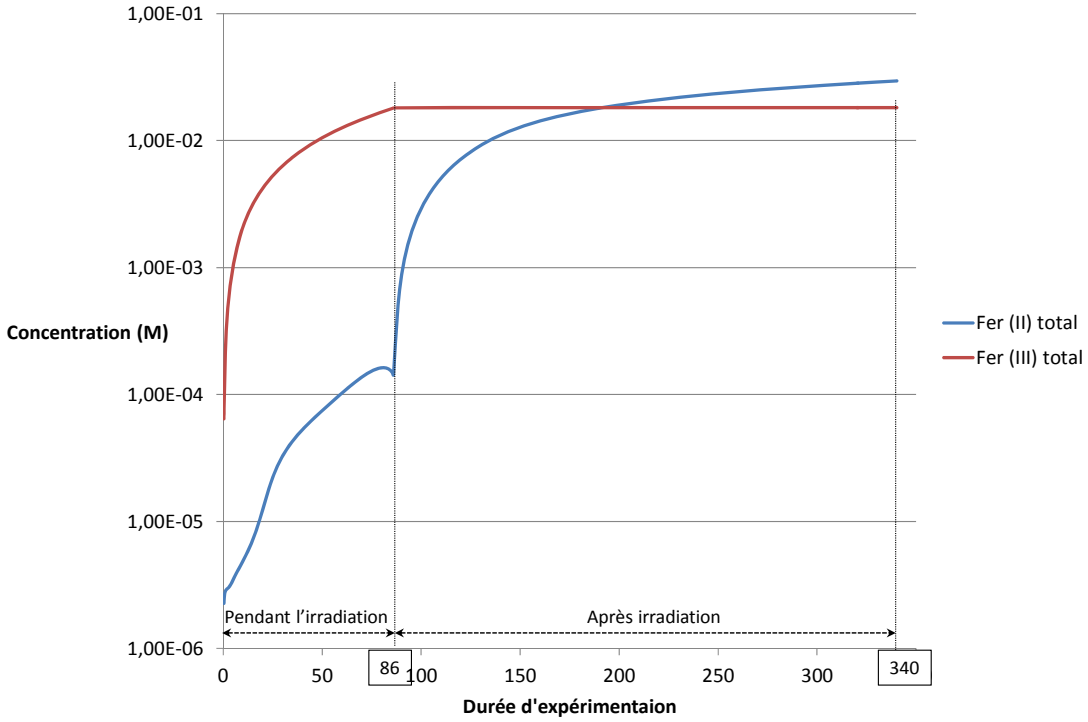


Figure 129:Simulation des espèces aqueuses de fer de valence II des espèces aqueuses de fer de valence III et ceci pendant et après irradiation en utilisant le modèle 3 pour la mise en solution de fe^{2+}. Le débit de dose est de 0,3 kGy/h.

V.3.3 Fer total corrodé

Expérimentalement, la vitesse de corrosion diminue avec le temps d'expérience et augmente à partir d'une certaine dose cumulée et/ou d'un certain débit de dose.

La quantité totale de fer corrodé correspond à la somme de la quantité de fer total en solution (dissolution) et à la quantité de fer constituant les produits de corrosion solides (précipitation). Cette quantité peut être représentée dans nos simulations par la quantité de fer (0) final soustrait à celle de fer (0) initial (1 M). La Figure 130 compare les valeurs de fer total corrodé expérimentales avec celles simulées des modèles 2, 2bis et 3. Le modèle 3 bis montrant systématiquement des valeurs plus faibles que le modèle 3, nous avons choisi de ne pas le considérer. Ainsi ces simulations montrent qu'à l'exception de la valeur à 8 kGy, toutes les valeurs expérimentales sont encadrées par deux valeurs simulées, avec un facteur 13 maximum entre le modèle 2bis et 2 à 38 kGy, entre les modèles 3 et 2 à 395 et 1088kGy et entre le modèle 3 et 2bis aux plus longues durées d'expérience, c'est-à-dire à 697 et 1918 kGy. De la même manière que le modèle 3bis pour le fer total en solution, le modèle 2bis traduirait donc mieux le phénomène expérimental d'augmentation de fer total transformé à partir d'une certaine dose et/ou d'une certaine dose cumulée.

On constate également que l'effet de la précipitation (modèle 2bis) fait diminuer la teneur en fer total corrodé c'est-à-dire qu'elle ralentit la vitesse de corrosion. Pour le modèle 3bis non montré, nous constatons le même effet. Cependant un biais non négligeable subsiste entre les valeurs de fer total transformé expérimentales et simulées (facteur 0,3 à 13). En effet la différence entre les constantes de solubilité de la sidérite et de la chukanovite s'ajoute à la difficulté de traduire les cinétiques de réactions de corrosion en fonction de la durée d'expérience.

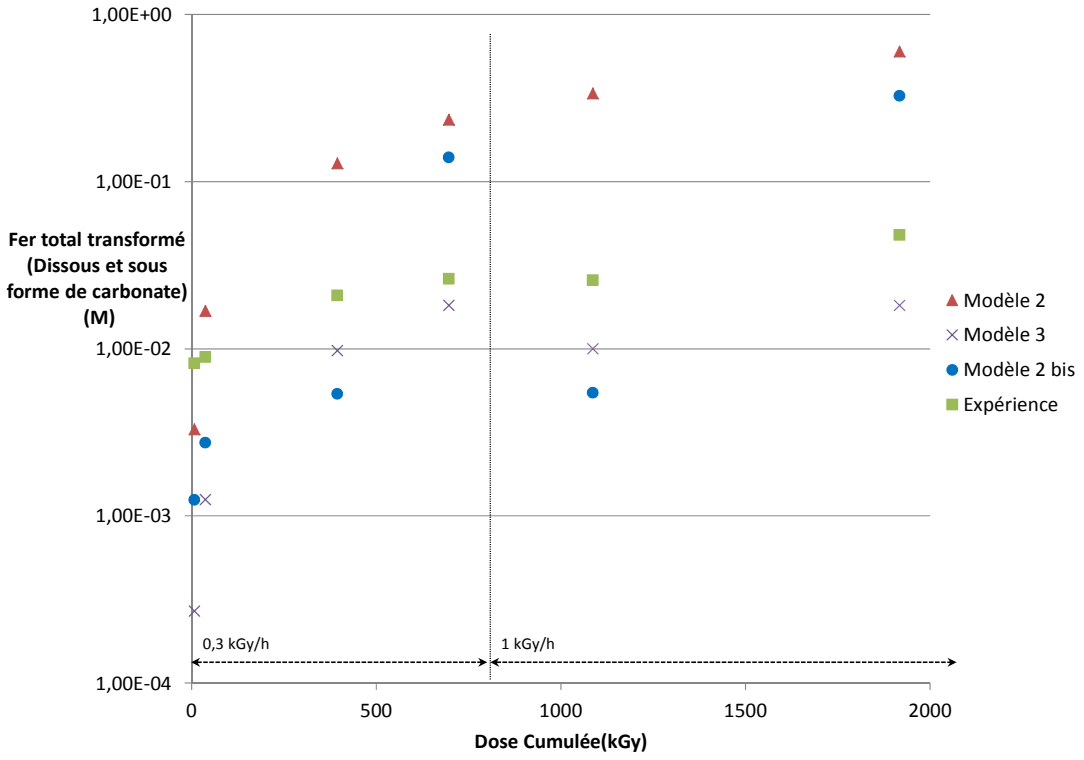


Figure 130: Simulations du fer total transformé en fonction des doses cumulées expérimentales selon les modèles 2, 3 et 2bis

V.4 Etude des gaz

V.4.1 Comparaison des valeurs simulées et expérimentales

Les Figure 131 et Figure 132 représentent les simulations comparées aux valeurs expérimentales, de l'accumulation de la somme des gaz (H_2, O_2 et CO_2) avec les modèles 3 et 3bis. La Figure 131 utilise un débit de dose de 0,3kGy/h alors que la Figure 132 utilise un débit de dose de 1kGy/h et ce pendant 47 jours (soit 395 kGy et 1088 kGy) avec une durée totale simulée de 223 jours. Cela correspond aux conditions des échantillons A23 et A31. A 395 kGy, les modèles 3 et 3 bis présentent une bonne corrélation avec la valeur expérimentale. A 1088 kGy, le modèle 3bis montre encore une fois une bonne corrélation avec la valeur expérimentale. Il est donc le seul à bien traduire la variation de quantité de gaz avec le changement de débit de dose. On notera également que l'effet de la précipitation (modèle 3bis) augmente la quantité de gaz sous irradiation. Cela se vérifie aussi pour le modèle 2bis qui n'est pas représenté ici, alors qu'elle diminue la quantité de fer total transformé (par rapport au modèle sans précipitation) (cf paragraphe V.1.3.1). Ceci est dû au fait que les réactions entre les carbonates, les espèces du fer et le radical $H^\bullet$ (réactions 302, 304 et 406) vont avoir moins de réactifs disponibles avec les modèles de précipitation et donc que la réaction de recombinaison de $H^\bullet$ en H2 (réaction 116) va se produire plus facilement. Les réactions précédemment citées et impliquées dans ce phénomène sont données dans le jeu d'Équation 19.

$H^\bullet+H^\bullet=H_2$	116
$HCO_3^-+H^\bullet=CO_2^{\bullet-}+H_2O$	302
$CO_2+H^\bullet=HCO_2^\bullet$	304
$Fe^{3+}+H^\bullet=Fe^{2+}+H^+$	406

Équation 19: Equations utilisées dans nos simulations expliquant les variations de production de gaz entre les modèle avec et sans précipitation de carbonate de fer

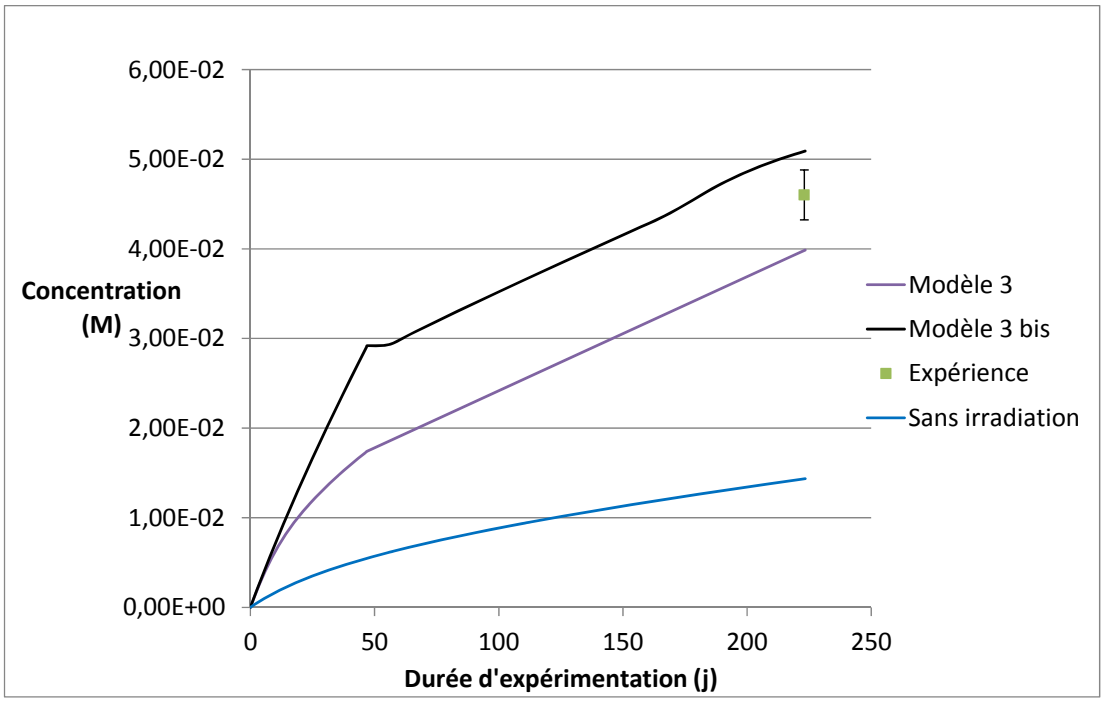


Figure 131: Simulation de la production de gaz (somme de H_2, O_2 et de CO_2) comparé à la valeur expérimentale en fonction de la durée d'expérimentation pour une irradiation de 47 jours à 0,3 kGy/h selon les modèle 2, 3, 3bis

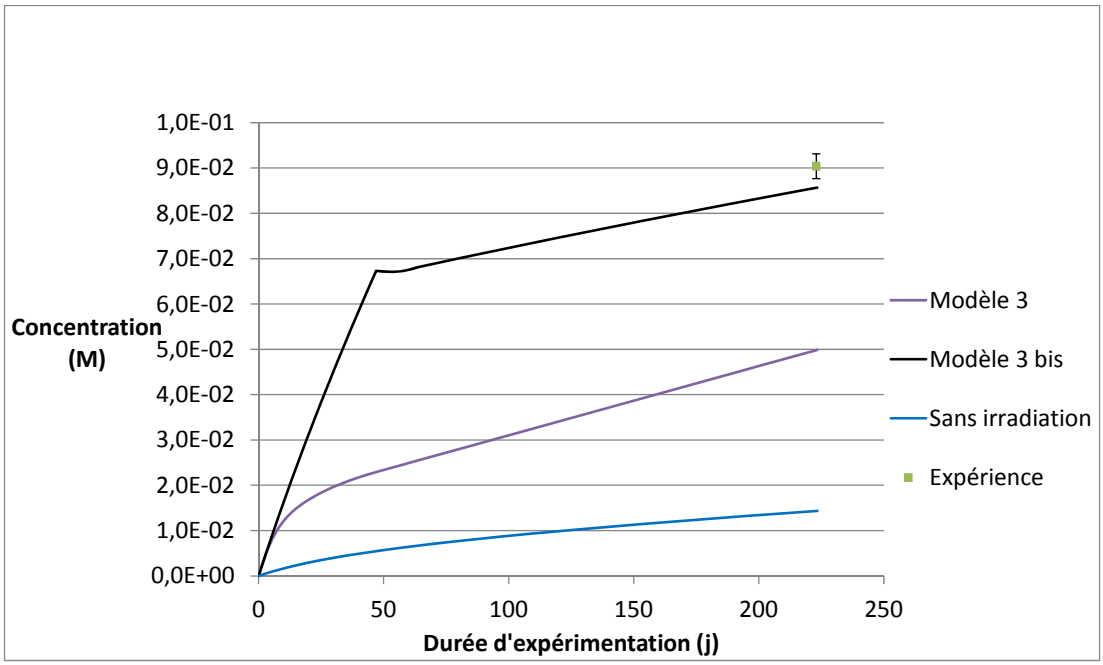


Figure 132: Simulation de la production de gaz comparé à la valeur expérimentale en fonction de la durée d'expérimentation pour une irradiation de 47 jours à 1 kGy/h selon les modèle 2, 3, 3bis

V.4.2 Distribution des espèces

La Figure 133 montre la distribution des trois gaz simulés selon le modèle 3bis irradié à 0,3 kGy/h pendant 47 jours pour une durée d'expérimentation de 223 jours. Le CO_2 reste autour de 10^{-5}M. Ceci correspond à une pression de l'ordre de 10^{-3} mbar dans les tubes. Cette concentration évolue légèrement de manière cohérente avec le pH. On s'aperçoit que la quantité de O_2, théoriquement égale à la moitié de la quantité de H_2 produit, n'augmente que légèrement sous irradiation et

diminue après irradiation. Ceci est cohérent avec les résultats expérimentaux. En effet, avec un système saturé en H_2, la production de $H^\bullet$ via la réaction 107 va être favorisée. Or $H^\bullet$ va permettre la réduction de O_2 via la réaction 121 sous irradiation. Après irradiation, l'oxydation de Fe^{2+} par O_2 (réaction 405) va être la cause de la diminution de la concentration en oxygène. Les réactions impliquées sont données par le jeu d'Équation 20.

$$OH^\bullet + H_2 = H^\bullet + H_2O \qquad 107$$

$$H^\bullet + O_2 = HO_2^\bullet \qquad 121$$

Équation 20 : Equations utilisées dans nos simulations expliquant les variations de production de dioxygène entre les modèles avec et sans production de dihydrogène par corrosion

Le modèle 3 bis donne donc des valeurs cohérentes. On peut cependant discuter des différences avec l'expérience où l'on trouve également d'autres gaz de type organique qui vont avoir sans doute une influence sur la quantité et la distribution des gaz présents. Il s'agira alors de trouver les mécanismes réactionnels adéquats qui les impliquent pour évaluer leur impact.

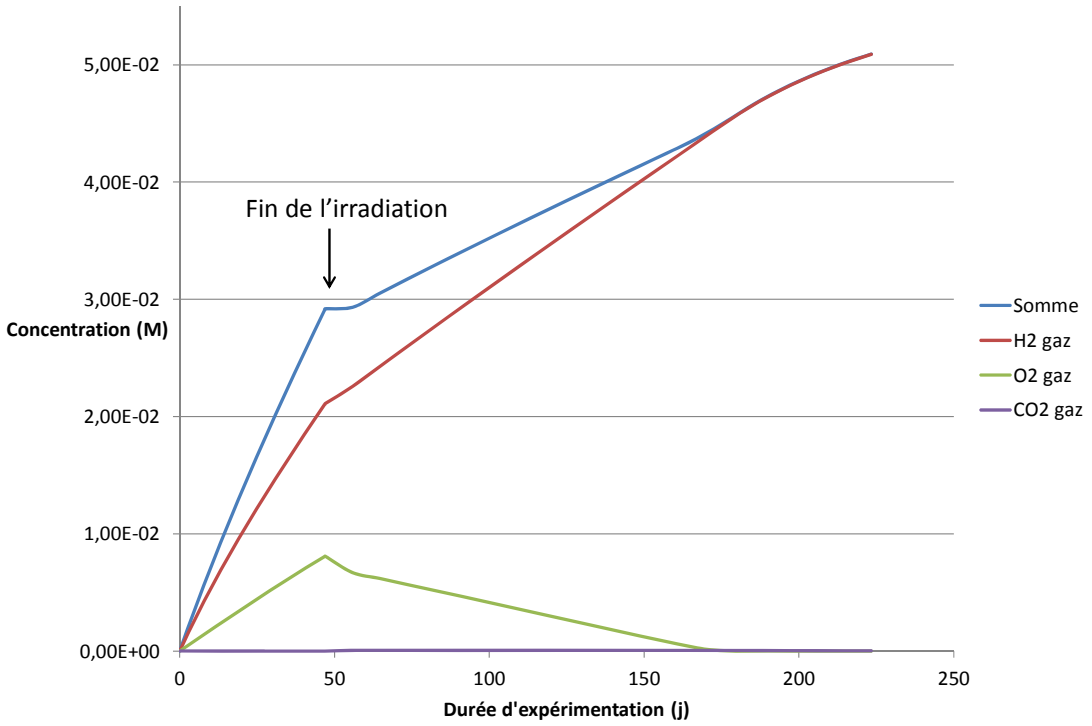


Figure 133: Simulation de la distribution des espèces gazeuses en fonction de la durée d'expérimentation pour une irradiation à 0,3 kGy/h pendant 47 jours avec le modèle 3bis

V.5 Etude du carbone inorganique total en solution

D'après nos expériences, le carbone inorganique total (CIT) diminue avec la dose cumulée et devient non détectable à partir de 697 kGy. Dans les simulations, seul le modèle 2bis permet de prédire une telle baisse du CIT. La Figure 134 compare les valeurs expérimentales du CIT à celles simulées avec le modèle 2 bis. On constate que le CIT simulé est en dessous du seuil de détection expérimental à 697 kGy et 1918 kGy comme pour notre expérience. Cependant, à 1088 kGy, le CIT simulé est trop élevé. Ceci est dû au fait que la baisse brutale du CIT dépend plutôt de la durée de l'irradiation plutôt que de la valeur de la dose cumulée. Cependant, l'absence de données sur la cinétique de transformation des carbonates en chukanovite et en espèces organiques non clairement identifiées est une lacune dans les simulations.

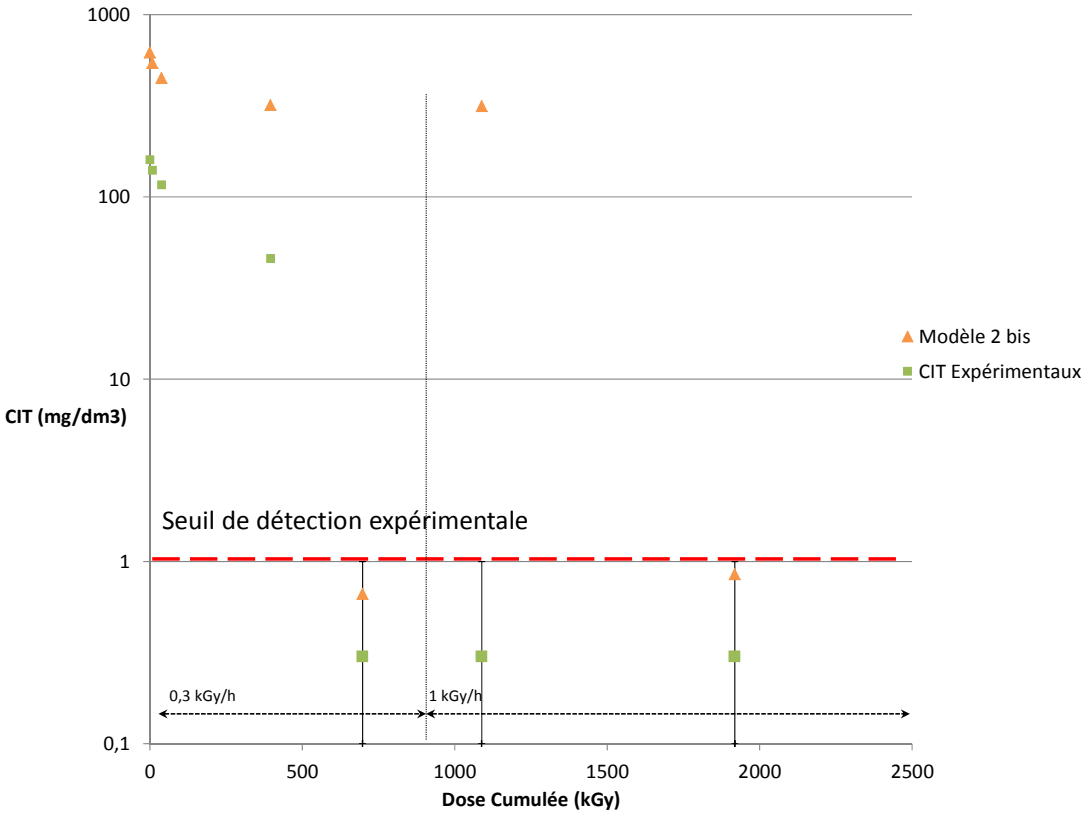


Figure 134: Simulations du CIT en fonction des doses cumulées expérimentales selon le modèle 2bis

V.6 Etude du carbone organique

Les Figure 135, Figure 136 et Figure 137 montrent l'évolution avec le débit de dose de l'évolution des ions formiate et oxalate pour une durée d'irradiation de 86 jours pour les modèles 1(Figure 135), 2(Figure 136) et 3(Figure 137). On constate que la concentration de ces ions est très variable selon le modèle utilisé. Elle augmente avec le débit de dose pour le modèle 2, elle diminue avec le débit de dose pour le modèle 1 et elle atteint une valeur maximale à 10 Gy/h pour le modèle 3. Pour les modèles 1 et 3, les concentrations observées restent cependant faibles (10^{-7}M maximum pour nos débits de dose expérimentaux). On remarquera qu'aux durées d'irradiation faibles, la concentration est maximum et il se peut qu'il existe des mécanismes de formation d'espèces organiques aux temps

courts/aux doses faibles. Le modèle 2 montre quant à lui des concentrations non négligeables (10^{-4} à 10^{-5} M). Tous les modèles montrent une accumulation très rapide d'espèces organiques. La résolution de nos simulations ne permet pas de dire quand les concentrations sont maximales (durée de simulations trop longue comparée aux cinétiques rapides de formation de l'ordre de la microseconde).

La Figure 138 montre une simulation où la concentration de fer initial est nulle. Les concentrations des espèces organiques deviennent alors très faibles. La présence d'espèces organiques est donc favorisée par la présence de corrosion. Ceci s'explique par le fait que le H_2 créé par les réactions de corrosion va protéger les espèces organiques de l'attaque de $HO^{\bullet}$ tout en créant des radicaux $H^{\bullet}$ susceptibles de réduire les composés carbonés. Les réactions impliquées par la consommation des espèces organiques sont décrites par le jeu d'Équation 21.

$OH^{\bullet}+H2=H+H2O$	107
$HCO_2^-+OH^{\bullet}=CO_2-+H_2O$	307
$CO_2^{\bullet-}+OH^{\bullet}=CO_2+OH^-$	314
$C_2O_4^{2-}+OH^{\bullet}=CO_2^{\bullet-}+CO_2+OH^-$	320

Équation 21: Equation impliquées dans le mécanisme d'accumulation des espèces organiques sous irradiation

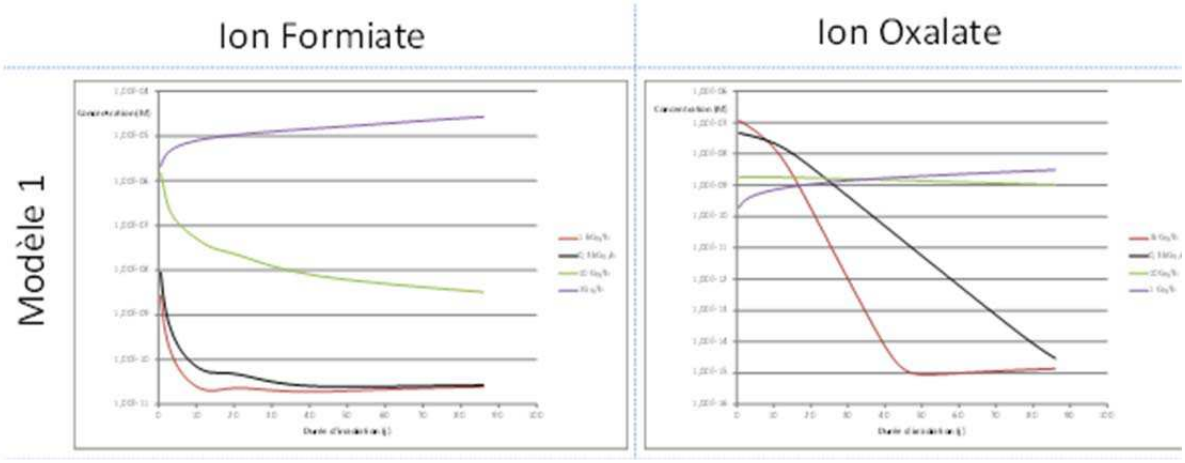


Figure 135: Simulation de la concentration en ion formiate (gauche) et oxalate (droite) en fonction de la durée d'irradiation en fonction du débit de dose (modèle 1)

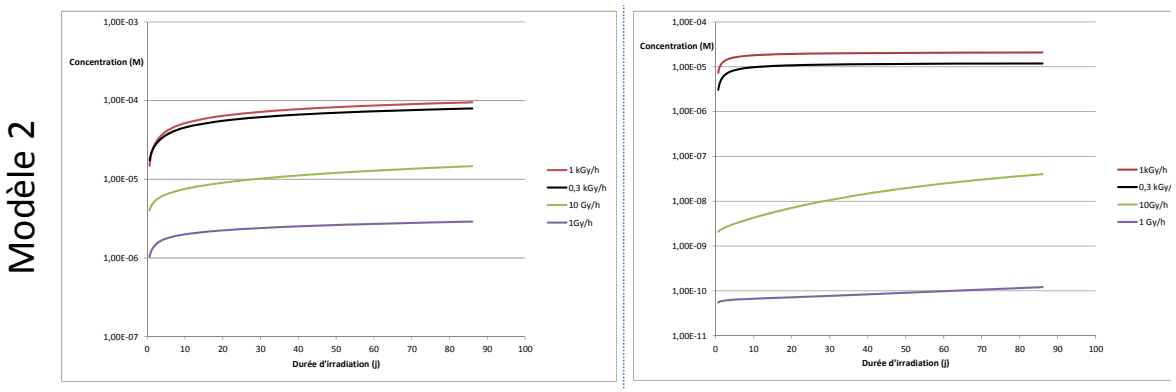


Figure 136: Simulation de la concentration en ion formiate (gauche) et oxalate (droite) en fonction de la durée d'irradiation en fonction du débit de dose (modèle 2)

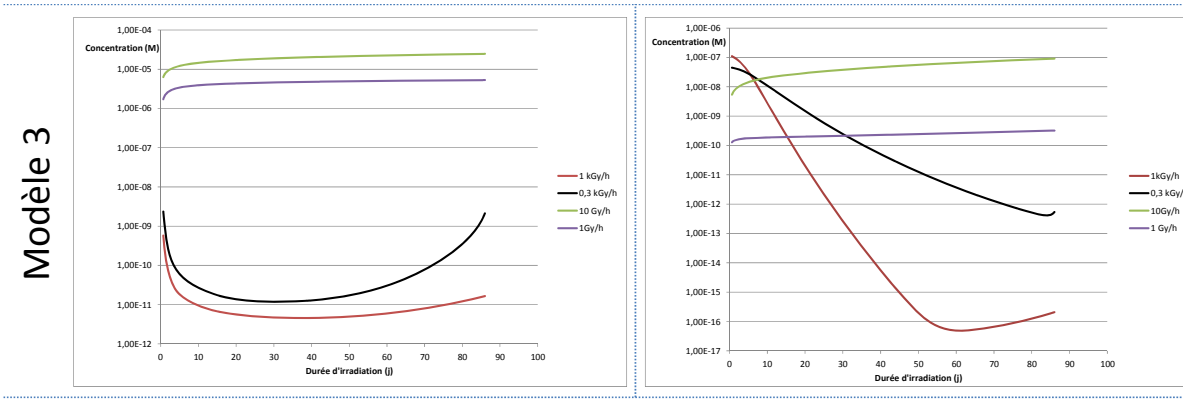


Figure 137:m Simulation de la concentration en ion formiate (gauche) et oxalate (droite) en fonction de la durée d'irradiation en fonction du débit de dose (modèle 3)

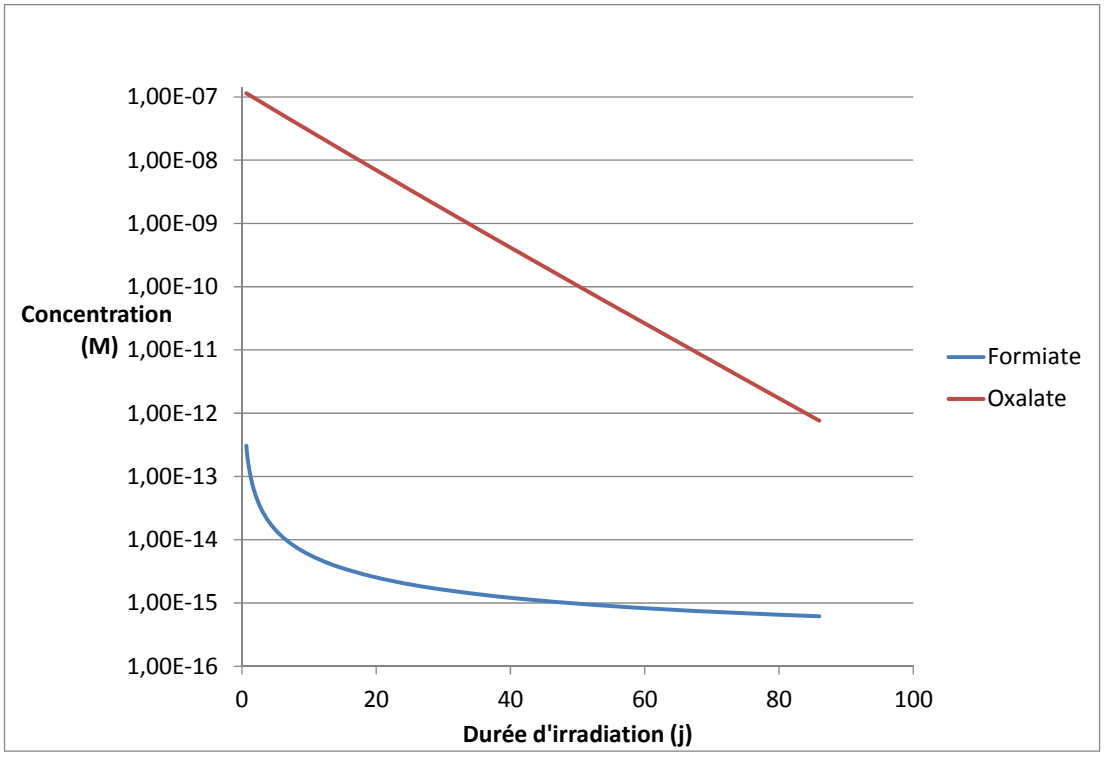


Figure 138: Simulation de la concentration en ion formiate et oxalate en fonction de la durée d'irradiation à 1 kGy/h sans fer en solution

Nos modèles prédisent donc la possibilité de former des espèces organiques via la réduction des espèces carbonatés. Mais leur comportement est très variable en fonction des conditions d'irradiations.

Cependant, l'identification expérimentale des espèces organiques est partielle. Il faudrait mieux connaître l'ensemble des mécanismes chimiques impliquant ces espèces pour réaliser des simulations plus réalistes.

V.7 Bilan

Afin d'évaluer la cohérence globale de nos simulations avec les valeurs expérimentales, on définit le rapport X comme étant égal à la valeur simulée sur la valeur expérimentale. Le Tableau 35 résume les meilleurs modèles de simulation pour chaque variable expérimentale étudiée (pH, fer en solution, fer total transformé, gaz, CIT-COT donc ion formiate).

Tableau 35: Résumé des résultats de simulation des différentes variables selon les modèles

	Dose (kGy)											
	8		38		395		697		1088		1918	
pH	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max
	-	3	3	1	3	2	3	2	1	3	1	3
X		1,03	0,98	1,08	0,91	1,09	0,97	1,16	0,9	1,04	0,91	1,15
Fe en solution	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max
	1	3	1	3	1	3	1	3bis	1	3	1	3bis
X	0,16	1,5	0,2	1,95	0,45	4,64	0,81	5,43	0,19	1,95	0,21	1,21
Fe corrodé	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max
	2	-	2bis	2	3	2	3	2bis	3	2	3	2bis
X	0,41		0,30	1,90	0,47	6,18	0,70	5,33	0,39	13,07	0,38	6,83
Gaz	Non analysé		Non analysé		modèle min	modèle max	Non analysé		modèle min	modèle max	non analysé	
					3	3bis			3bis	2bis		
X					0,87	1,11			0,95	2,25		
CIT	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max	modèle min	modèle max
	-	2bis	-	2bis	-	2bis	2bis	2bis	-	2bis	2bis	2bis
X		3,87		3,85		6,94	?	?		min 315	?	?
Ion formiate	Non analysé		Non analysé		modèle min	modèle max	Non analysé		modèle min	modèle max	Non analysé	
					2	-			2	-		
X					0,01				max 0.12			

On s'aperçoit que globalement la chimie des solutions sous irradiation est cadrée par nos modèles et que tous les modèles ont leur utilité : le modèle 1 donne des tendances correctes pour le pH et le fer total en solution, le modèle 2 intervient dans le pH également mais surtout pour les espèces organiques, le modèle 3 est également cohérent pour le pH et le fer en solution. Le modèle 3bis traduit bien la production de gaz et le modèle 2bis la diminution du CIT avec l'irradiation.

En conclusion, nos simulations permettent de confirmer et de contribuer à expliquer le rôle primordial du pH dans l'augmentation de la corrosion avec l'irradiation. D'après les réactions 911 et 921, basées sur les équations réelles de corrosion, une augmentation du pH favoriserait la solubilisation du fer métal en solution. On constate dans nos simulations que la radiolyse fait diminuer le pH. Cette diminution du pH est expliquée par l'oxydation favorisée sous radiolyse de l'ion Fe^{2+} en ion Fe^{3+} qui va se complexer avec les ions hydroxyde. Le peroxyde d'hydrogène, le dioxygène et le radical carbonate vont être les espèces principales qui interviennent dans cette oxydation. Les carbonates semblent quant à eux non reliées à la baisse du pH. De plus, la perte du pouvoir tampon des carbonates sous radiolyse constatée expérimentalement (forte diminution du CIT) a pu être simulée avec le modèle 2bis, ce qui pourrait laisser présager une évolution du pH au-delà des doses maximales étudiées. Les simulations des gaz ont pu également être bien représentées par le modèle 3bis, on notera par ailleurs que le dihydrogène crée va permettre une accumulation des espèces organiques.

Seule la simulation du fer total transformé simulé présente des différences importantes par rapport à l'expérience (X compris entre 0,3 et 13,1). Ceci est dû au fait de la difficulté de représenter les cinétiques des équations de corrosion (avec ou sans irradiation) et de précipitation. Pour pousser l'étude de simulation plus loin, il faudrait prendre en compte d'une part la formation de chukanovite et non de sidérite, et d'autre part d'autres équations de précipitation possible, par exemple, de Schikorr. La littérature concernant les réactions d'interactions entre les espèces du fer et les espèces carbonatées (groupe 6) est également à approfondir pour pouvoir disposer de plus de données. On pourrait également étudier de l'effet direct des espèces oxydantes crée par la radiolyse sur le fer métal lui-même, en particulier l'action du peroxyde d'hydrogène qui est cité dans la littérature car elle est l'espèce qui pilote le potentiel électrochimique du système sous irradiation [71]. De plus, le fer métal peut est un site catalytique pour ce type de réaction [50]. Une identification puis l'ajout des cinétiques des espèces organiques détectés expérimentalement est à prévoir car ces espèces jouent un rôle non négligeable pour le CIT, le pH, la production de gaz, etc… La radiolyse des phases gaz devrait également avoir une importance [79].

Enfin, dans nos simulations, d'autres paramètres ne sont pas pris en compte tels que la température (les constantes de vitesse choisies sont celles à 298,15 K), la pression, les processus liés aux interfaces, aux porosités, au confinement. Ces paramètres jouent sur les rendements radiolytiques et les constantes de vitesse.

Chapitre 6 : Discussion

Chapitre VI. Discussion

Dans ce Chapitre, les résultats obtenus seront synthétisés et comparés aux données de la littérature. La première partie se consacre aux expériences réalisées sur les coupons de fer en milieu carbonaté désaéré. Les évolutions de la chimie des solutions sous irradiation et de la vitesse de corrosion seront discutées en proposant un mécanisme expliquant l'augmentation de la vitesse de corrosion sous irradiation. Les analyses de gaz seront également discutées. La comparaison de ces expériences avec celles réalisées en eau désaérée non carbonatée ainsi qu'avec les données littérature sera réalisée. Les résultats concernant l'irradiation des analogues archéologiques seront regroupés dans la deuxième partie. L'apparition de chimie organique issu des systèmes inorganiques sera débattue, avant de donner quelques conclusions et perspectives

VI.1 Expérience sur les coupons de fer en milieu d'eau désaéré carbonatée

En milieu anoxique, simultanément à la réaction anodique d'oxydation du fer métallique à l'origine de la production d'électrons et d'ion Fe^{2+}, la corrosion est contrôlée par la réaction cathodique qui dépend de la composition du milieu. Les différentes réactions cathodiques en fonction du milieu sont données dans le Tableau 36.

Tableau 36: Réactions cathodiques contrôlant la corrosion en fonction des différents milieux anoxiques

Réaction cathodique	Milieu	pH
$2H^+ + 2e^- = H_2$	anoxique	acide
$2H_20 + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	anoxique	basique
$2H_2CO_3 + 2e^- = H_2 + 2HCO_3^-$	anoxique carbonaté	acide
$2HCO_3^- + 2e^- = H_2 + 2CO_3^{2-}$	anoxique carbonaté	basique

La nature des produits de corrosion qui se forment alors dépend, entre autres, du potentiel et du pH de la solution. Dans nos expériences en eau carbonatée désaérée, la chukanovite ($Fe_2(OH)_2CO_3$) est le produit de corrosion dont la valence du fer est II formé très majoritairement. L'Équation 22 donne la réaction bilan de formation de chukanovite en milieu légèrement basique.

$$2\ Fe^{2+} + HCO_3^- + 2H_2O \leftrightarrow Fe_2(OH)_2CO_{3(s)} + 3H^+$$

Équation 22: précipitation de la chukanovite

Le domaine de stabilité de cette espèce à 298K et avec une concentration en carbonate de la solution de 1 mM est donné par le diagramme E-pH représenté par la Figure 139[15](Azoulay). D'après ce diagramme, le domaine de stabilité de la chukanovite se situe dans une gamme de potentiel réducteur et une large gamme de pH compris entre 5,8 et 10,3, ce qui correspond bien à nos conditions expérimentales (dont la concentration initiale en carbonate est de 10 mM). Dans les travaux de Azoulay[15], un diagramme E-pH est donné pour une concentration en carbonate de 1 M où le domaine de stabilité de la chukanovite est encore plus grand que sur la Figure 139. Les observations faites sur les échantillons non irradiés semblent donc en bon accord avec les données de la littérature. La chukanovite a été observée par de nombreux auteurs étudiants la corrosion anoxique du fer en milieu carbonaté [17-18, 20, 13, 31]. Cette phase, par ailleurs, s'accompagne souvent de la présence de sidérite ($FeCO_3$) qui n'a pas été observée sur les coupons. Ceci peut être expliqué par la teneur en carbonates de nos expériences, propice à la formation de chukanovite. La

sidérite se forme lorsque la teneur en carbonate est plus élevée (de l'ordre de 1 M) [20]. Rappelons enfin que dans ce type de système, certains auteurs semblent avoir observé, en plus des phases majoritaires carbonatées et formant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, une couche nanométrique interfaciale composée d'oxydes [26-28]. Nos observations sur les coupons ayant été exclusivement réalisées à partir de la surface de ces derniers, il n'a pas été possible d'en vérifier la présence dans le cadre de ce travail.

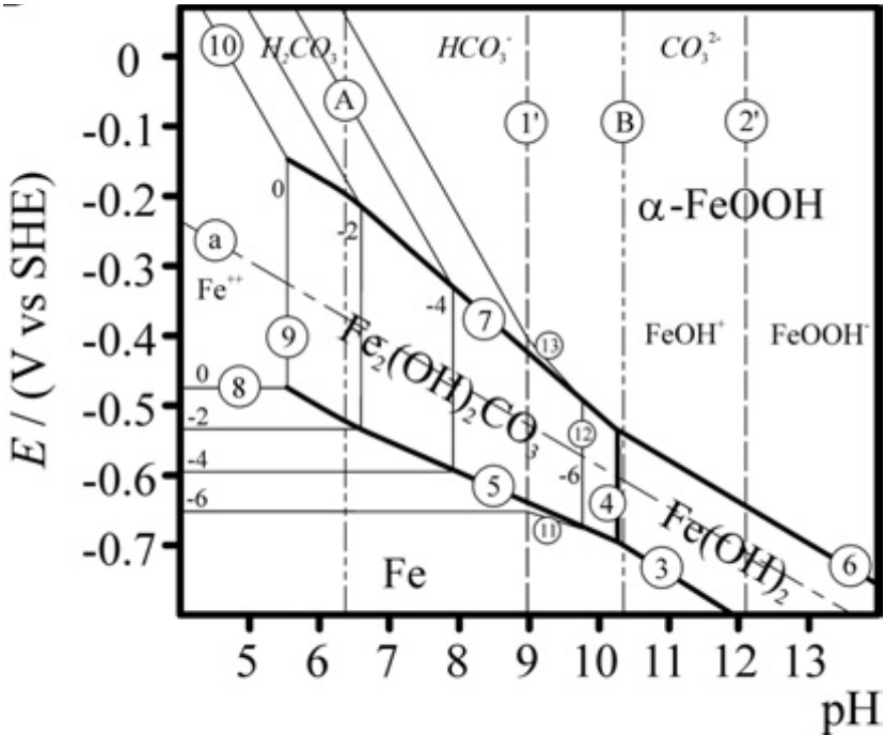


Figure 139: Diagramme E-pH à 298 K et 0,001 M en carbonates du fer [15]

Le principal facteur observé, que les échantillons soient irradiés ou non, est la baisse progressive de la vitesse de corrosion avec la durée de traitement. Celle-ci, dans tous les cas peut être expliquée par la densification de la couche de produits de corrosion avec le temps. En effet, la vitesse de corrosion dépend notamment de l'accès des espèces oxydantes au substrat métallique à travers le réseau poreux de la couche de produits de corrosion. On peut penser que la diminution progressive de la porosité de la couche avec la précipitation au cours du temps de nouveaux produits de corrosion va freiner ce transport. Ainsi, la précipitation de ces produits est donc le phénomène dominant et ce même en conditions d'irradiation, ce qui se traduit par une baisse des vitesses de corrosion.

Le second phénomène observé lors de ce travail est, en condition d'irradiation, une vitesse de corrosion plus élevée que dans des conditions non irradiées pour une même durée de traitement, et ce, pour de fortes doses cumulées et/ou de fort débit de doses.

Nous avons également observé, lors des expériences sous irradiation, une baisse significative du pH de la solution (Figure 140). Elle est cohérente par rapport à de nombreux travaux dans la littérature [70, 80, 93]. Cette baisse du pH pourrait être expliquée par la complexation des ions OH^- issus des équations de corrosion (flèche 1 sur la figure) avec les ions Fe^{3+} dont la concentration augmente avec l'irradiation (flèche 2). En effet, l'irradiation favorise l'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} par les espèces oxydantes créées par radiolyse qui sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (réaction de

Fenton), le dioxygène (O_2), modifiant le redox du système (flèche 3). Le radical carbonate ($CO_3^{\bullet -}$), issu de l'oxydation radiolytique des espèces carbonatées initialement présent dans le système (flèche 4), favorise également l'oxydation des ions Fe^{2+} (flèche 5). Ainsi, l'ensemble de ces phénomènes amènerait la formation d'ions Fe^{3+} dans la solution, en quantités plus importantes qu'en solution non irradiée et dont la complexation diminuerait le pH. Le Tableau 37 résume les trois réactions d'oxydation sous irradiation des ions Fe^{2+} ainsi que la complexation des ions Fe^{3+}.

Tableau 37: Réaction agissant sur le pH sous irradiation

Réaction agissant sur le pH
$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+OH^{\bullet}+OH^-$
$Fe^{2+}+O_2 \leftrightarrow Fe^{3+}+O_2^{\bullet -}$
$Fe^{2+}+CO_3^{\bullet -} \rightarrow Fe^{3+}+CO_3^{2-}$
$Fe^{3+}+xOH^- \leftrightarrow Fe(OH)_x^{(3-x)}$

Aux fortes doses cumulées (à partir de 697 kGy), on observe des phases solides de Fe(III) sur les cristaux de chukanovite. Cela pourrait aller dans le sens de l'oxydation avec la radiolyse des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} qui vont s'accumuler avec la dose et précipiter car ayant atteint une concentration de saturation. Ces produits de corrosion sont des oxy-hydroxydes de fer de tailles nanométriques et apparaissent sur les cristaux de chukanovite. Ce phénomène d'apparition d'espèces de fer (III) à partir de conditions d'irradiations élevées a déjà été identifié dans les travaux de Smart [84].

Dans une moindre mesure, la précipitation de chukanovite ($Fe_2(OH)_2CO_3$) (flèche 6) pourrait également influencer le pH car cette réaction est consommatrice d'ion hydroxyde (OH^-) et de bicarbonate (CO_3^{2-}). Toutefois les échantillons non irradiés, qui ont également une couche de chukanovite, ne montrent pas de baisse significative de pH, donc cet effet semble limité.

Par ailleurs, le radical $OH^{\bullet}$, quant à lui, ne semble pas avoir une influence directe sur l'état redox, bien qu'il soit l'espèce la plus oxydante du système. En effet, le dihydrogène en excès créé par corrosion va réduire cette espèce en radical $H^{\bullet}$. De plus, les espèces organiques vont capturer ce radical.

L'irradiation va donc modifier le redox du système, ce qui va diminuer la teneur en ion hydroxyde dans la solution et donc le pH (flèche 7). En milieu carbonate légèrement basique, le pH est contrôlé par l'équilibre acido-basiques entre les ions hydrogénocarbonate et bicarbonate qui tamponnent le système : une diminution des ions hydroxydes revient à une diminution des ions bicarbonates.

Plusieurs mécanismes non exclusifs peuvent alors être avancés pour expliquer l'augmentation de la vitesse suite à la baisse du pH de la solution.

Le premier est lié à l'influence des variations de concentration des espèces avec l'irradiation. D'après le principe de le Chatelier, la transformation du fer métallique, et donc la vitesse de corrosion, va augmenter lorsque la concentration en ion bicarbonate (CO_3^{2-}) diminue et la concentration en ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-) augmente pour un milieu carbonaté désaéré (flèche 8) et lorsque la concentration en ion hydroxyde (OH^-) diminue et celle en oxonium (H_3O^+) augmente en milieu d'eau

désaéré (flèche 9). Ces variations de concentrations sont la conséquence d'une baisse du pH dans les différents milieux.

La baisse du pH pourrait également avoir une influence sur les produits de corrosion formés qui, rappelons-le contrôlent les vitesses de corrosion. D'après le diagramme E-pH à 1 mM en carbonates donné par la Figure 139, la chukanovite peut être stable jusqu'à un pH minimum de 5-6. Cependant, si on diminue la concentration en carbonate, comme c'est le cas expérimentalement aux doses fortes, on peut imaginer que le domaine de stabilité de cette espèce va être dans une gamme de pH plus petite et donc que la chukanovite peut se dissoudre aux pH légèrement acides. La conséquence de cette dissolution va être une augmentation probable de la porosité de la couche de produit de corrosion, facilitant les phénomènes de transport des espèces oxydantes et notamment de l'eau. Rappelons que certains auteurs ont également proposé l'existence d'une couche barrière nanométrique à l'interface métal-produits de corrosion. La présence de cette couche barrière n'a pas été vérifiée dans ce travail. La baisse de pH pourrait également avoir une influence sur la stabilité de cette couche, comme évoqué dans certaines publications [27]. Cette dissolution partielle ou totale de la couche barrière ou même son absence de formation pourrait également être à l'origine de l'augmentation des vitesses. L'action directe des produits oxydants radiolytiques sur le fer métal ou sur les produits de corrosion pourrait également augmenter la vitesse de corrosion (action du peroxyde d'hydrogène par exemple via des réactions de type Fenton).

Ainsi il apparaît que la baisse de pH causée par les effets de radiolyse de l'eau aux fortes doses (ou débit de dose) est à même de déstabiliser le système de corrosion anoxiques par, vraisemblablement, une synergie entre ces différents mécanismes.

Jusqu'à présent, et par souci de simplification, nous n'avons pas tenu compte de la transformation des espèces carbonatées. Nous allons maintenant tenter d'en discuter brièvement l'influence.

En effet, la transformation du carbone inorganique en carbone organique pourrait également favoriser la baisse du pH, car le pouvoir tampon des carbonates va diminuer avec la dose cumulée. En effet, les espèces réductrices créées par radiolyse : l'électron aqueux (e^-_{aq}), l'ion superoxyde ($O_2^{\bullet -}$), le radical $H^\bullet$ et le dihydrogène vont permettre la réduction des espèces carbonatées en dioxygène et en espèces organiques de faibles masses moléculaires telles que l'ion formiate (HCO_2^-) (flèche 10). Avec l'augmentation de la dose cumulée, ces petites molécules organiques vont s'accumuler, avoir un degré d'oxydation plus faible et pouvoir se recombiner en créant des liaisons C-C, donnant lieu à des espèces organiques plus lourdes (flèche 11). Aux doses cumulées élevées, la ramification des chaînes carbonées va être plus élevée permettant la solidification des espèces organiques. Les rôles catalytiques du fer, du confinement, ainsi que de la présence initiale de monoxyde de carbone reste méconnue (flèche 12), ne permettant pas de pouvoir donner un mécanisme réactionnel plus élaboré. Cependant, on notera que l'effet d'une saturation du système en dihydrogène permet la protection-et donc l'accumulation-(flèche 13) de ces espèces car le dihydrogène capte les radicaux $OH^\bullet$ qui oxydent les espèces organiques en espèces carbonatées.

Aux doses cumulées élevées, la précipitation en chukanovite ($Fe_2(OH)_2CO_3$) et l'accumulation d'espèces organiques vont être les raisons de consommation totale des carbonates en solution (CIT en dessous de la limite de détection) (flèche 14). Le pouvoir tampon des carbonates va donc devenir négligeable, ce qui va favoriser la variation de pH (flèche 15). L'acidification liée aux changements de redox va donc pouvoir être facilitée (flèche 16). Ceci pourrait avoir des conséquences non

négligeables car le pouvoir tampon des carbonates deviendrait inefficace à partir de certaines doses cumulées, laissant les espèces du fer être le nouveau tampon du système ce qui pourrait conduire à une acidification supplémentaire. Seul un des cinq modèles de simulation (modèle 2bis) a permis de confirmer cette perte des carbonates en solution aux fortes doses et ne permet malheureusement pas de justifier la baisse de pH supplémentaire. Cependant, il serait crucial d'insérer la chukanovite dans les simulations.

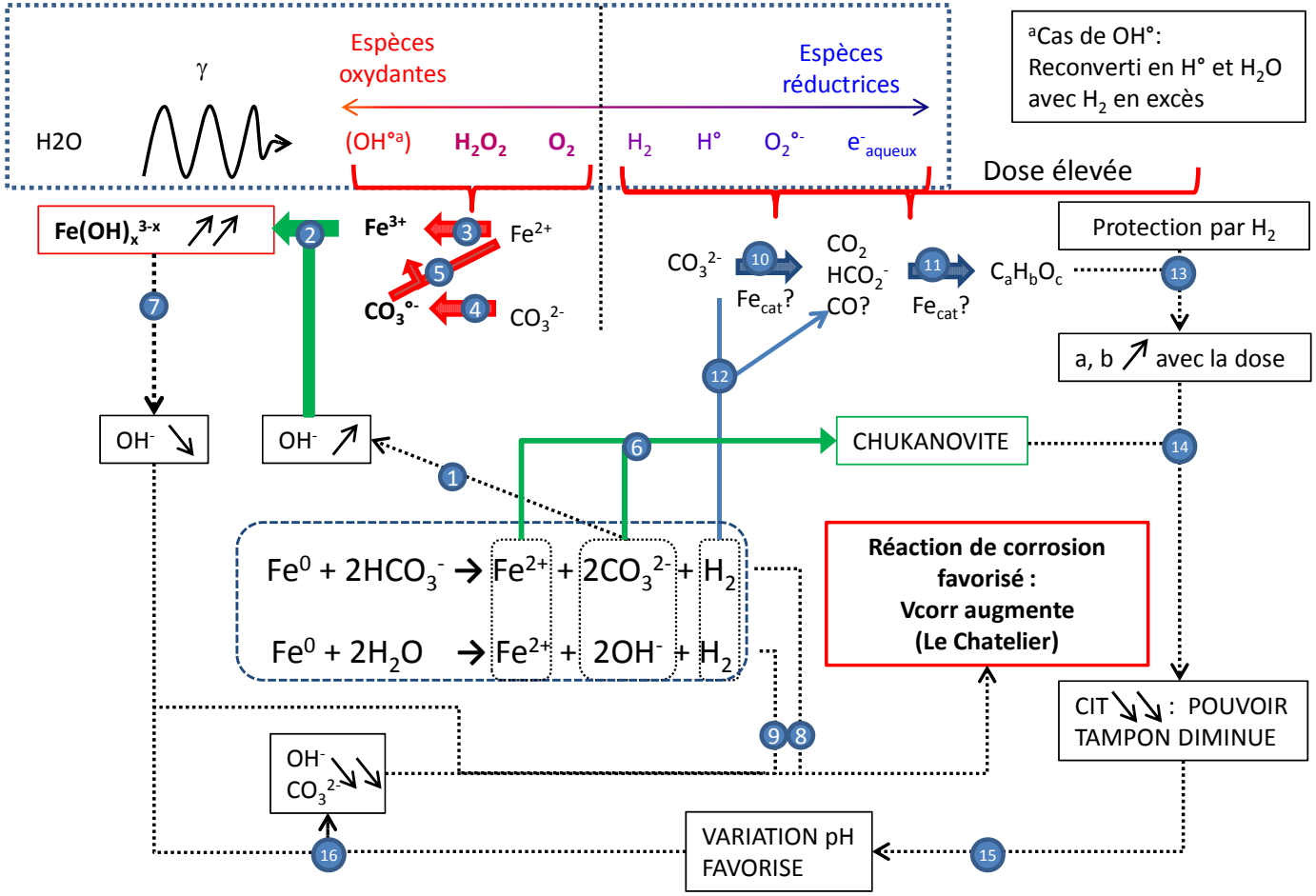


Figure 140: Mécanismes d'augmentation de la vitesse de corrosion sous irradiation par la baisse du pH. Les flèches noires sont des réactions d'oxydo-réduction, les flèches vertes sont des réactions de précipitation/complexation, les flèches rouges sont des réactions d'oxydation, les flèches bleues sont des réactions de réductions et les flèches pointillés représentent des conséquences.

VI.2 Comparaison avec les expériences de coupons de fer en milieu d'eau désaérée non carbonatée

Le mécanisme de corrosion du fer en milieu désaéré évoque de manière classique la formation d'oxydes de fer de type magnétite, notamment à pH neutre [3, 5]. Plusieurs auteurs en ont étudié la formation et il semble que les épaisseurs de la couche formée soient de l'ordre de quelques nanomètres [26-28]. Les cristaux observés à très fort grossissement sur les échantillons non irradiés sont compatibles avec la présence d'oxydes de fer même si leur structure n'a pu être étudiée. Par ailleurs, une couche nanométrique reste difficilement détectable par les approches analytiques observées dans ce travail. On peut cependant penser que les faibles vitesses de corrosion mesurées vont dans le sens de la formation d'un tel film. La composition de ce film serait principalement de la magnétite Fe_3O_4. Les vitesses de corrosion diminuent au cours du temps, ce qui suggère qu'une couche de produit de corrosion inhibe l'accès des produits oxydants au fer métallique. Ces vitesses sont relativement faibles (entre 0,5 et 4 µm/ans) et sont cohérentes avec la littérature [3, 25].

Les effets de l'irradiation sur les vitesses de corrosion ne paraissent pas significatifs, hormis aux plus fortes conditions d'irradiations. La magnétite (Fe_3O_4) a également été détectée sur les coupons testés en eau désaérées, très peu de produits de corrosion ont pu cependant être analysés cependant. Ce produit de corrosion est cohérent par rapport à la littérature de la corrosion anoxique avec irradiation[84]. Dans nos expériences, à cause de l'absence de tampon dans la solution et une faible teneur en gaz dissous (liée à la préparation des échantillons), le pH peut être légèrement acide avec et sans irradiation. Aux doses faibles, le pH varie relativement peu. En revanche, une baisse de pH a été mesurée à la dose cumulée la plus forte.

Ceci pourrait expliquer l'absence de différence significative de vitesses observées entre les conditions irradiées et non irradiées à ces fables doses. En effet, à 8 et 302 kGy, les vitesses de corrosion semblent inchangées (inférieures à 4µm/ans pour 8 kGy au bout de 15 jours et inférieures à 1 µm/ans pour 302 kGy au bout de 99 jours) par rapport aux échantillons non irradiés pour une même durée d'expérimentation. A 38 kGy et 15 jours d'expérimentation, une légère augmentation de la vitesse peut être discernée (environ 5 µm/ans), cependant, ce résultat demande à être confirmé du fait de l'importante erreur sur la mesure à cette échéance.

En revanche, il est à noter cependant que pour certains échantillons irradiés aux plus fortes doses (830 kGy), on observe de forts endommagements (émulsion entre la phase gazeuse et la phase liquide, teinte orange des solutions, apparence des coupons très corrodé), liée à la baisse du pH mentionnée précédemment. On peut cependant penser que c'est le dégagement radiolytique dans un milieu très confiné (les tubes d'essai) qui est la cause de cet effet. Debryum [87] avait déjà noté ce problème lié aux contraintes de confinement de l'expérimentation Cette baisse de pH semblent s'accompagner d'une augmentation des vitesses de corrosion. On observera par analogie avec les coupons carbonatés qu'une forte dose cumulée avec un fort débit de dose (1 $kGy.h^{-1}$) a un effet significatif sur la vitesse de corrosion et que de faibles conditions d'irradiation laissent inchangées les vitesses de corrosion.

VI.3 Augmentation des vitesses de corrosion sous irradiation : effet de la dose cumulée ou du débit de dose ?

L'augmentation de la vitesse de corrosion en milieu carbonaté désaéré et en milieu non carbonatée désaéré a donc lieu à partir d'un certain débit de dose (1 $kGy.h^{-1}$) et/ou d'une certaine dose cumulée (697 kGy). Les valeurs des vitesses de corrosion (quelques dixièmes de microns à quelques microns) et l'allure de leurs évolutions en fonction de la durée d'expérimentation sont cohérentes par rapport à la littérature dont les conditions sont proches [84]: à 0,3 $kGy.h^{-1}$ en milieu carbonate et une durée d'expérimentation de plusieurs mois, les vitesses de corrosion sont de l'ordre de quelques microns. Ainsi, Les vitesses de corrosion mesurées dans ce travail à un débit de 0,3 $kGy.h^{-1}$ ne sont pas significativement plus élevées que celles des échantillons non irradiés, hormis pour une dose cumulée très élevée de 697 kGy.

En revanche, pour un débit de 1 $kGy.h^{-1}$, l'augmentation de la vitesse est significative. Cette tendance a également été relevée dans la littérature, comme par exemple dans les travaux de Smailos [89], où les vitesses de corrosion des échantillons irradiés à 0,1 $kGy.h^{-1}$ sont similaires à celles des échantillons non irradiés et les échantillons irradiés à 1 $kGy.h^{-1}$ présentent une forte augmentation. Marsh [81] a également noté cette augmentation des vitesses de corrosion seulement à 1 $kGy.h^{-1}$ par rapport à des échantillons irradiés à 0,035 $kGy.h^{-1}$ et non irradiés ; ses observations vont plutôt dans le sens d'une augmentation de la vitesse de corrosion avec le débit de dose. Cependant, les travaux réalisés par Smart à 0,3 $kGy.h^{-1}$ montrent que les vitesses de corrosion (basées sur un calcul à partir de la production de dihydrogène) augmentent par rapport aux échantillons non irradiés. En prenant en compte de toutes ces données, on peut se demander si un débit de dose de 0,3 $kGy.h^{-1}$ ne représenterait pas une condition limite minimale pour justifier une augmentation de la vitesse de corrosion mais seulement à partir d'une certaine dose cumulée.

Malgré tout, les débits de dose considérés sont élevés par rapport au contexte du stockage. Les conditions d'irradiations représentatives de ce dernier (1-10 $Gy.h^{-1}$) sont nettement inférieures et on peut penser qu'elles ne devraient pas augmenter significativement les vitesses de corrosion, étant donné que celles mesurées à 0,3 $kGy.h^{-1}$ ne sont pas significativement élevées par rapport aux vitesses de corrosion des échantillons non irradiés dans une grande gamme de dose cumulée. Il conviendrait cependant de confirmer ces hypothèses par des expériences à faible débit de dose sur des durées longues.

VI.4 Effet de la radiolyse sur la production de gaz

Des analyses de gaz ont permis de mettre en évidence que l'irradiation provoque une production de gaz supplémentaires par rapport à la corrosion seule [9](voir chapitre III.4). Dans nos simulations, le modèle 3bis, prenant en compte l'équation de corrosion en milieu carbonaté et la précipitation du carbonate de fer, simule bien qualitativement et quantitativement (hormis les espèces organiques) la composition du volume gazeux de nos expériences. L'effet de l'augmentation de l'irradiation (Débit de dose et/ou dose cumulée) fait augmenter largement la production de dihydrogène, conduisant à

[9] Le ciel gazeux est principalement composé d'hydrogène et la LIE (limite inférieure d'explosivité) à 4% est largement dépassée dans tous les échantillons, on pourrait donc avoir une ATEX (atmosphère explosive). La LES (limite supérieure d'explosivité) à 74,2% est même dépassée dans le cas des échantillons irradié, annulant l'ATEX [129]

des surpressions non négligeables. Il pourrait y avoir un effet de catalyse par les espèces du fer non négligeable, notamment par les carbonates de fer, comme nous l'indique les simulations.

Le dioxygène et le dioxyde de carbone ne s'accumulent qu'en petites quantités dans l'expérience comme dans la simulation, ce qui permet de conserver les conditions anoxiques. En effet, le dioxygène est consommé par, entre autres, les ions Fe^{2+}.

La présence de nombreux gaz organiques(bien qu'une contamination initiale ne soit pas à exclure) présage la réduction du dioxyde de carbone par les espèces radiolytiques par un mécanisme qui pourrait être inspiré de la réaction de gaz à l'eau inverse qui permet la conversion du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone par la réaction [105].

$$CO_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow CO(g) + H_2O(g)$$

La chimie de type Fischer –Tropsch pourrait alors permettre au monoxyde de carbone de se réduire en espèces organiques, d'autant plus que le fer peut servir de catalyseur, via la réaction [106] :

$$(2n+1)H_2 + CO \rightarrow C_nH_{(2n+2)} + nH_2O$$

Ces deux réactions ne reste qu'hypothétique car elle nécessite normalement des températures élevées. Cependant, on peut d'interroger sur l'effet du grand rapport H_2/CO_2, et ce sur des durées d'expérimentations longues sur la possibilité de telles synthèse dans nos expériences.

Ces gaz organiques sont présents en grande proportion et pourraient avoir un impact sur la chimie des solutions et le système de corrosion. Ces hypothèses demandent à être vérifier en irradiant par exemple des mélanges de gaz CO_2/H_2 en présence de fer.

VI.5 Les analogues archéologiques

La sidérite a toujours été observée dans la partie interne des couches de corrosion des objets du corpus archéologique, ainsi que des liserés de magnétite. Ce facies est caractéristique du profil anoxique. Malheureusement, les couches de produits de corrosion des objets archéologiques avant traitement présentaient également, bien que de façon minoritaire et plutôt en extérieur des couches, des phases de fer (III) telles que la goethite et la ferrihydrite caractéristiques de la corrosion en conditions aérées. De plus, l'hétérogénéité des profils de corrosion a été observée pour les différents objets du corpus mais également au sein de chaque objet. C'est pourquoi il s'est avéré difficile de conclure sur un potentiel changement de facies après traitement.

Il ne semble pas, cependant, que le traitement d'irradiation provoque de modifications majeures des phases en présence et ce, quelle que soit la solution de traitement et la dose cumulée (de 37 à 395 kGy). Les épaisseurs des couches de produits de corrosion ne semblent pas évoluer significativement avec l'irradiation[10], ce qui aurait pu traduire des phénomènes de dissolution. Par ailleurs, toutes les phases présentes avant irradiation (sidérite, chukanovite, magnétite, goethite et ferrihydrite) sont retrouvées après irradiation. Cette stabilité pourrait être due à une maturation liée à l'âge des

[10] On notera l'exception d'un échantillon irradié à 41 kGy, où la couche de produits de corrosion semble être dissoute sur la totalité d'un côté. Toutefois, au vu de l'hétérogénéité du matériau initial et de la géométrie spécifique de cet échantillon (extrémité du clou), il est difficile de savoir si cette absence partielle de couche de corrosion est due à un effet de la radiolyse.

produits de corrosion dont on a pu observer qu'il avait un bien plus faible réactivité (notamment sous faisceau synchrotron) que des phases fraichement synthétisées en laboratoire [130].

A les suite des traitements, il est cependant intéressant de noter que des oxyhydroxydes de fer (III) ont précipité au fond des cellules d'expérimentations, et ce, avec et sans irradiation. Leur présence est attribuée à celle initiale de telles phases dans les couches de produits de corrosion. Ainsi, bien que les quantités de fer total en solution permettent de dire, étant données leur valeurs élevées (10^{-4}-10^{-5}M), que nous sommes en conditions réductrices (dans des conditions oxydantes, les espèces du fer se précipite à des concentrations plus faibles), les espèces de fer(III) qui sont présentes avant irradiation semblent tamponner partiellement le redox et causer la précipitation rapide du fer III au fond des réacteurs avant rééquilibre par le bullage avec une atmosphère désaérée des solutions.

Il faut cependant noter que les phases détectées semblent différentes avec et sans irradiation. Avec irradiation la ferrihydrite est prédominante, sans irradiation, la goethite semble être prédominante. Un tel changement de phases est possible selon la littérature [53-54] mais ne correspond pas à nos conditions : un produit intermédiaire de magnétite devrait intervenir et des espèces organiques tensioactives pour stabiliser les produits formés sont nécessaire.

VI.6 Espèces organiques

Dans toutes les phases (solide, liquide et gaz) des systèmes carbonatés ; irradiés, non irradié (sauf phase solide), de coupons de fer et d'analogues archéologiques (sauf phase gaz), des composés organiques partiellement identifiés ont été détectés. Bien qu'une contamination ne soit pas à exclure (les bilans de matière sur l'atome de carbone sont en excès après expérimentations), il semblerait que leur présence soit due à la réduction de carbonates sous radiolyse (sans irradiation, leurs quantités sont faibles). Leurs quantités semblent augmenter avec la dose cumulée ainsi que la longueur des chaînes carbonées, ceci est très probablement dû à l'action du dihydrogène qui permet de réduire les espèces et de les protéger vis-à-vis de leur oxydation par le radical $OH^{\bullet}$. Le confinement des expériences pourrait avoir un rôle également, ainsi que le rôle catalytique du fer. A très forte dose cumulée, il se pourrait qu'il y ait une polymérisation ou tout du moins une solidification de ces composés organiques. La balance des charges du système devrait être respectée avec ces espèces, qui peuvent avoir plusieurs charges négatives. Des analyses de témoins pour rechercher à quel niveau se situe une contamination n'ont pas permis de mettre en évidence un défaut dans le protocole de préparation et d'expérimentation des échantillons.

La littérature de la radiolyse des milieux carbonatés présage très souvent la formation de petites espèces organiques comme l'ion formiate et oxalate [43-46]. Cependant, l'existence de molécules de masse molaire plus élevée reste débattue et les produits radiolytiques évoqués dans la littérature sont très variables. En effet, il peut s'agir de molécules organiques classiques saturés comme les alcanes [95] ou encore de produit polymérique [101].

Leur caractérisation plus approfondie est indispensable car il se pourrait que ces espèces aient un impact non négligeable sur la corrosion et l'environnement. Par exemple, les carboxylates sont des inhibiteurs de corrosion et Les acides organiques solubles qui leur sont apparentés pourraient quant à eux faciliter la migration des radioéléments. Des expériences par spectrométrie de masse, par résonance magnétique nucléaire ou par spectrométrie raman SERS pourraient perfectionner leur caractérisation, et un lavage à l'acide de la verrerie est à prévoir pour les prochaines expériences.

VI.7 Bilan de la discussion

Les produits de corrosion analysés sur les objets de court-terme (chukanovite en milieu désaéré carbonatée et magnétite en milieu désaéré) sont des produits de corrosion anoxiques classiquement rencontrés dans la littérature et ne semble pas être modifiés avec l'irradiation.

Les mesures de vitesses de corrosion effectuées sur les objets de court-terme nous permettent de dire que la radiolyse a un effet significatif sur la vitesse de corrosion, dans les deux milieux testés, qu'à partir d'une certaine dose cumulée et/ou d'un certain débit de dose. Bien que nos simulations présentent des limites en ce qui concerne la chimie du solide, cette augmentation de la vitesse de corrosion avec la radiolyse a pu être simulée et semble directement lié à l'état redox du système.

Sous irradiation, en milieu carbonaté désaéré l'oxydation du fer en espèces de fer III semble facilitée et entraine une baisse du pH par une complexation de ceux-ci en hydroxyde de fer en solution. La réaction de fenton, l'oxydation par le dioxygène et l'oxydation par le radical carbonate serait les trois réactions clés qui permettent le changement de l'état redox global du système. Cette baisse du pH semble être proportionnelle à la dose cumulée. Les simulations permettent de confirmer notre proposition de mécanismes. Cependant, les réactions de la chukanovite pourraient être prises en compte de manière à améliorer ces estimations.

L'effet de la baisse du pH sur les vitesses de corrosion est de favoriser les réactions de corrosion dans le sens direct et donc d'augmenter la proportion de fer métallique transformé. Il peut être amplifié par synergie par une augmentation de la porosité des couches de produits de corrosion, une éventuelle dissolution des produits de corrosion et une couche nanométrique barrière instable dans des conditions plus acides.

Les débits de doses employés dans nos expériences (0,3 et 1 $kGy.h^{-1}$) sont plus élevés que ceux préconisés pour le stockage (quelques dizaines de gray par heure au maximum). Les vitesses de corrosion mesurée à 0,3 $kGy.h^{-1}$ sont équivalentes à celles des échantillons non irradiées, hormis aux doses cumulées les plus élevées. On pourrait donc penser qu'à plus petit débit de dose, les vitesses de corrosion seraient identiques.

De plus, les expériences sur les analogues archéologiques ne révèlent pas de changement dans les couches de produits de corrosion avec l'irradiation. Cependant, il faudrait disposer de plus d'échéances de mesures de vitesses de corrosion pour confirmer que la vitesse de corrosion est proportionnelle au débit de dose et dépend peu de la dose cumulée.

A partir d'une certaine dose cumulée, dans les systèmes carbonatés, le CIT devient non détectable. La consommation des carbonates en solutions est expliquée d'une part par la précipitation en chukanovite et d'autres parts par la réduction en espèces organiques. Ceci implique que le pouvoir tampon des carbonates est inefficace à partir d'une certaine dose cumulée. Cela pourrait potentiellement avoir un impact sur les systèmes de corrosion, d'autant plus que le pH baisse avec l'irradiation.

Enfin, des espèces organiques partiellement identifiées ont été analysés dans les phases gaz, liquide et solide des échantillons carbonatés de coupons de fer et d'analogues archéologiques, dont leurs quantités augmenteraient avec la dose. Il s'agira de les caractériser mieux pour évaluer leur potentiel impact sur les systèmes de corrosion à long-terme.

Conclusion

CONCLUSION

Dans cette thèse, nous avons mené des études concernant la corrosion aqueuse du fer dans deux milieux anoxiques avec et sans irradiation, dans l'optique d'apporter des informations supplémentaires aux prévisions d'altérations à long-terme des surconteneurs en acier utilisés notamment en France dans les concepts de stockage des déchets nucléaires en couche géologique profonde.

Trois axes d'études ont été développés. Le premier concerne l'étude d'échantillons de fer pur altérés en eau désaérée et en eau carbonatée désaérée soumis à l'irradiation gamma à des débits de dose de 0,3 kGy/h et 1 kGy/h, sur une durée totale de 340 jours. Dans les deux milieux expérimentés, nous avons pu constater uniquement dans le cas d'un débit de dose et/ou d'une dose cumulée élevés que les vitesses de corrosion sont significativement supérieures à celles mesurées sur les échantillons non irradiés pour des durées de traitement identiques. Cette augmentation est d'un facteur 3 maximum. Les débits de doses pour lesquels des augmentations de vitesse ont été observés restent largement supérieurs à ceux envisagés dans le cadre du stockage. Même si aucune différence de vitesses n'a été détectée dans ce travail pour des conditions équivalentes à celles du stockage du point de vue de l'irradiation il conviendrait de pouvoir réaliser des expériences sur des temps significativement plus long pour conclure définitivement sur l'absence d'effet aux faibles débits. Cet objectif reste, dans le cadre d'étude de laboratoire, malheureusement difficilement réalisable.

De plus, la caractérisation de la couche de produits de corrosion formées sur les échantillons de court terme a permis d'identifier les phases cristallines formées. Cette couche est majoritairement constituée de chukanovite en milieu désaéré carbonatée. La nature des phases ne varie pas, que ce soit lors des traitements avec et sans irradiation. Par ailleurs, la chimie des solutions a été suivie (pH, CIT, fer total en solution). Elle montre pour les solutions en eau carbonatée une baisse significative du pH avec la dose cumulée. Celle-ci peut être expliquée par l'augmentation de teneur de fer total pour les échantillons testés dans ce milieu. Nous avons proposé un mécanisme d'augmentation de la vitesse de corrosion sous irradiation relié à cette baisse du pH qui est elle-même reliée à un changement de redox du système sous irradiation qui favorise la formation des espèces d'hydroxydes ferriques en solution. D'après ce mécanisme, la vitesse de corrosion augmenterait sous irradiation selon trois phénomènes liés à la baisse du pH: premièrement, celle-ci favoriserait dans le sens direct les équations de corrosion. Deuxièmement, une dissolution partielle de la couche de produits de corrosion est possible ce qui va faciliter l'accès des espèces oxydantes au métal sain. Enfin, troisièmement, l'existence d'une couche barrière protectrice à l'interface métallique pourrait être remise en question dans les conditions de pH les plus basses.

En eau désaérée non carbonatée, la magnétite est le produit de corrosion détecté sous irradiation. Cette phase est caractéristique de la corrosion aqueuse du fer en milieu anoxique. Ce produit, n'a pu être identifié qu'à partir d'une certaine dose cumulée, ceci est probablement dû à l'épaisseur nanométrique de la couche formée. La nature du produit de corrosion ne semble pas être modifiée avec l'irradiation. Cette couche de produit de corrosion nanométrique contrôlerait la vitesse de corrosion. Si on excepte les doses cumulées les plus élevées, le pH des solutions paraît inchangé avec l'irradiation, seule la teneur en fer total augmente. En revanche, aux conditions d'irradiations les plus élevées, des oxy-hydroxydes de fer ont été observés sur les échantillons qui paraissaient fortement endommagés. Une diminution du pH ainsi qu'une forte augmentation de la teneur en fer total en

solution ont été constaté dans ces conditions. Bien que l'aspect de ces échantillons soit dû à l'irradiation, le confinement des expériences pourrait favoriser dans ce cas-là l'endommagement.

Nous avons également étudié la composition de la phase gazeuse des échantillons non irradiés et après irradiation aux différents débits de dose et corrodés en milieu carbonaté. Les résultats ont révélant une atmosphère saturée en dihydrogène à la suite des traitements avec et sans irradiation. La teneur en dihydrogène, augmente avec le débit de dose et la dose cumulée. Cette augmentation peut être due aux effets cumulés de la réduction de l'eau lors des processus de corrosion et de la radiolyse de l'eau.

Certaines espèces organiques ont été partiellement identifiées dans les phases gaz, liquide et solide des échantillons carbonatés irradiés. Aux fortes doses, la présence de composé organique solide a même été détectée, ce qui laisse présager que la quantité de carbone organique augmente significativement avec la dose, d'autant plus que le carbone inorganique mesuré en solution s'est avéré non détectable dans ces conditions.

Le deuxième axe de ce travail concerne l'irradiation gamma en milieu carbonaté désaéré à 0,3 kGy/h pendant 109 jours d'échantillons d'analogues archéologiques présentant une couche de produits de corrosion pluriséculaire. Malgré les difficultés d'interprétation des résultats dues à l'hétérogénéité intrinsèque des systèmes archéologiques initiaux, quelques conclusions ont pu être tirées. L'analyse structurale des couches transverses de produits de corrosion avant et après irradiation a permis de constater l'absence de modifications des phases solides après irradiation. Seuls les produits néoformés sont constitués de phases différentes avec et sans irradiation. Ainsi, sur les surfaces métalliques mises à nu par la découpe, la sidérite se forme, accompagnée ou non de phases ferriques en fonction des conditions d'irradiation. Au fond des cellules, c'est la ferrihydrite qui se forme sous irradiation tandis que la goethite a été observée sans irradiation.

Le troisième axe de l'étude est une approche par simulation cinétique des expériences. Les résultats ont notamment permis d'expliquer la baisse de pH sous irradiation en milieu carbonate et d'identifier les réactions responsables de cette baisse. Les rôles oxydants du peroxyde d'hydrogène, du dioxygène et du radical carbonate ont pu être mis en évidence ; ces trois espèces sont vraisemblablement celles qui vont transformer l'ion Fe^{2+} en ion Fe^{3+} pour changer l'état redox du système et son pH.

Les perspectives de ce projet sont nombreuses. En ce qui concerne l'augmentation de la vitesse de corrosion sous irradiation, afin de distinguer si celle-ci est liée à l'augmentation du débit de dose plutôt qu'à l'augmentation de la dose cumulée, des expériences pourraient être réalisées à des échéances plus longues, de manière à obtenir des données à une même dose cumulée et deux débits de dose différents. On pourra également étudier l'influence d'un débit de dose correspondant aux conditions du stockage des déchets et ce, comme nous l'avons souligné plus haut, sur des durées significativement supérieures que celles atteintes lors de ce travail. La composition du milieu irradié pourra également être modifiée pour une approche plus réaliste : des études multi ou mono paramétriques prenant en compte la présence d'autres ions comme l'ion chlorure et l'ion sulfate devront être mises en œuvre L'influence de la température et la pression pourraient aussi être étudiée dans de futurs travaux.

En ce qui concerne les échantillons de court terme, des études sur coupes transverses afin observer l'influence éventuelle de l'irradiation sur l'épaisseur de celle-ci et notamment sur l'éventuelle formation d'une la couche d'oxydes nanométrique à l'interface fer-produit de corrosion pourront être d'intérêt. Des mesures de potentiel des solutions pourront également être utiles, en les couplant à des simulations thermodynamiques. L'influence directe de chaque espèce oxydante radiolytique sur chaque phase de produit de corrosion pourra faire l'objet d'études indépendantes, comme par exemple celle de l'influence de solution de peroxyde d'hydrogène sur les phases de carbonate de fer.

En ce qui concerne les couches de produits de corrosion archéologiques, des nouvelles campagnes de fouilles pourraient permettre de récolter des échantillons présentant un système de corrosion anoxique plus homogène. L'action de solution de peroxyde d'hydrogène dont des concentrations représentatives de la radiolyse pourra également être étudiée

La caractérisation des espèces organiques créées par radiolyse est également une perspective importante. Pour cela, des analyses par chromatographie devront être multipliées aux différentes conditions d'irradiation. La spectrométrie de masse, la résonance magnétique nucléaire, les spectrométries FTIR et SERS-Raman pourraient être couplées pour aider la caractérisation de ces espèces. Des techniques d'analyse in-situ sous irradiation pourraient s'avérer de grande utilité.

En conclusion, l'ensemble de cette thèse nous a permis d'apporter des données nouvelles concernant la corrosion anoxique sous irradiation pour les études de prédiction pour le long terme et plus généralement sur la radiolyse du fer en milieu anoxique carbonatée et en eau anoxique et a posé les bases d'une recherche aux nombreuses perspectives.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. ANDRA, *Référentiel Matériaux Tome 1 Matériaux à base d'argiles gonflantes*. 2005.
2. ANDRA, *Référentiel Matériaux Tome 3 Corrosion des matériaux métalliques*. 2005.
3. Saheb, M., *Etude des mécanismes de corrosion à très long terme des objets ferreux en milieu anoxique: Apport des analogues archéologiques*. 2009, Université Paris 12.
4. Wersin, P., K. Spahiu, and J. Bruno, *Kinetic modelling of bentonite-canister interaction. Long-term predictions of copper canister corrosion under oxic and anoxic conditions*. 1994: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
5. Shipko, F. and D.L. Douglas, *Stability of ferrous hydroxide precipitates.* The Journal of Physical Chemistry, 1956. **60**(11): p. 1519-1523.
6. Bouniol, P., *The influence of iron on water radiolysis in cement-based materials.* Journal of Nuclear Materials, 2010. **403**(1-3): p. 167-183.
7. Sharma, Y.C., et al., *Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater.* Environmental Technology, 2009. **30**(6): p. 583-609.
8. Rush, J.D. and B.H. Bielski, *Pulse radiolysis studies of alkaline iron (III) and iron (VI) solutions. Observation of transient iron complexes with intermediate oxidation states.* Journal of the American Chemical Society, 1986. **108**(3): p. 523-525.
9. Cornell, R. and U. Schwertmann, *The iron oxides - Structure, Properties, Occurrences and Uses*. 2003, Wiley-VCH Verlag: Weinheim. p. 664.
10. Baudin, F., N. Tribovillard, and J. Trichet, *Géologie de la matière organique*. 2007: Société géologique de France.
11. Heuer, J.K. and J.F. Stubbins, *An XPS characterization of $FeCO_3$ films from CO_2 corrosion.* Corrosion Science, 1999. **41**: p. 1231-1243.
12. Refait, P., et al., *Role of phosphate species during the formation and transformation of the Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **299**(1-3): p. 29-37.
13. Pekov, I.V., et al., *Chukanovite, Fe-2(CO3)(OH)(2), a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino.* EUROPEAN JOURNAL OF MINERALOGY 2007. **19**(2): p. 891-898.
14. Saheb, M., et al., *Iron corrosion in an anoxic soil: Comparison between thermodynamic modelling and ferrous archaeological artefacts characterised along with the local in situ geochemical conditions.* Applied Geochemistry, 2010. **25**(12): p. 1937-1948.
15. Azoulay, I., C. Rémazeilles, and P. Refait, *Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media.* Corrosion science, 2012. **58**: p. 229-236.
16. Pekov, I.V., et al., *Chukanovite, Fe-2(CO3)(OH)(2), a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino.* European Journal of Mineralogy, 2007. **19**(6): p. 891-898.
17. Lee, T.R. and R.T. Wilkin, *Iron hydroxy carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: Characterization and evaluation of phase stability.* Journal of Contaminant Hydrology, 2010. **116**(1-4): p. 47-57.
18. Nishimura, T. and J. Dong, *Corrosion behavior of carbon steel for overpack in groundwater containing bicarbonate ions.* Journal of Power and Energy Systems, 2009. **3**(1): p. 23-30.
19. Azoulay, R., Refait *Corrosion of steel in carbonated media: the oxidation process of chukanovite*, in *EUROCORR 2012*. 2012.
20. Rémazeilles, C. and P. Refait, *Fe(II) hydroxycarbonate Fe2(OH)2CO3 (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy.* Polyhedron, 2009. **28**(4): p. 749-756.
21. Ruhl, A.S., N. Ünal, and M. Jekel, *Evaluation of two-component Fe (0) fixed bed filters with porous materials for reductive dechlorination.* Chemical Engineering Journal, 2012.
22. Kirsch, R., et al., *Oxidation state and local structure of plutonium reacted with magnetite, mackinawite, and chukanovite.* Environmental science & technology, 2011. **45**(17): p. 7267-7274.

23. AFNOR, *NF ISO 8407 Métaux et alliages Élimination des produits de corrosion sur les éprouvettes d'essai de corrosion*. 2002.
24. Smart, N.R., D.J. Blackwood, and L.O. Werme, *The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters*, S.T. report, Editor. 2001.
25. Feron, D., D. Crusset, and J.M. Gras, *Corrosion issues in nuclear waste disposal.* Journal of Nuclear Materials, 2008. **379**(1-3): p. 16-23.
26. Graham, M.J., et al., *Composition and growth of anodic oxide films on iron.* Corrosion Science, 1990. **31**: p. 139-148.
27. Han, J., et al., *Chemistry and structure of the passive film on mild steel in CO2 corrosion environments.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(13): p. 6296-6302.
28. Michelin, A., et al., *Investigation at the nanometre scale on the corrosion mechanisms of archaeological ferrous artefacts by STXM.* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013. **28**(1): p. 59-66.
29. Neff, D., *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 2003, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne. p. 360.
30. Neff, D., et al., *Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study.* Journal of Raman Spectroscopy, 2006. **37**(10): p. 1228-1237.
31. Saheb, M., et al., *Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils.* Journal of Raman Spectroscopy, 2011. **42**(5): p. 1100-1108.
32. Neff, D., et al., *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations.* Corrosion Science, 2006. **48**(10): p. 2947–2970.
33. Saheb, M., et al., *Fluctuation of redox conditions in a waste disposal cell: characterisation of the corrosion layers formed on archaeological analogues.* Corrosion Engineering Science and Technology, 2011.
34. Thickett, D., *Post Excavation Changes and Preventive Conservation of Archaeological Iron.* 2012.
35. Spinks, J.W.T. and R.J. Woods, *An introduction to radiation chemistry*. 1990. Medium: X; Size: Pages: (592 p).
36. Giesel, F., *Ueber Radium und radioactive Stoffe.* Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1902. **35**(3): p. 3608-3611.
37. Allen, A.O., *Radiation Chemistry of Aqueous Solutions.* The Journal of Physical and Colloid Chemistry, 1948. **52**(3): p. 479-490.
38. Sawada, Y., T. Iyanagi, and I. Yamazaki, *Relation between redox potentials and rate constants in reactions coupled with the system oxygen-superoxide.* Biochemistry, 1975. **14**(17): p. 3761-3764.
39. Sehested, K., E. Bjergbakke, and H. Fricke, *The Primary Species Yields in the60 Co γ-Ray Radiolysis of Aqueous Solutions of H2 SO4 between pH 7 and 0.46.* Radiation Research, 1973. **56**(2): p. 385-399.
40. Bennett, D. and R. Gens, *Overview of European concepts for high-level waste and spent fuel disposal with special reference waste container corrosion.* Journal of Nuclear Materials, 2008. **379**(1): p. 1-8.
41. Bjergbakke, E., et al., *Input files for computer simulation of water radiolysis*. 1984: Risø National Laboratory DK 4000 Roskilde, Denmark.
42. Auclair, G., *Détermination de rendements radiolytiques primaires alpha en milieu alcalin*. 2001, Thèse de Doctorat, Université Paris XI.
43. Bjergbakke, E., et al., *Radiolytic Products in Waters. Part 2: Computer Simulation of Some Radiolytic Processes in Nature.* Radiochim. Acta, 1989. **48**: p. 73-77.

44. Bjergbakke, E., et al., *Radiolytic Products in Waters. Part 1: Computer Simulation of Some Radiolytic Processes in the Laboratory.* Radiochim. Acta, 1989. **48**: p. 65-71.
45. Eriksen, T., et al., *Radiolysis of ground water: Influence of carbonate and chloride on hydrogen peroxide production.* Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 1989. **132**(1): p. 19-35.
46. CAI, Z., et al., *Radiolysis of bicarbonate and carbonate aqueous solutions: product analysis and simulation of radiolytic processes.* Nuclear technology, 2001. **136**(2): p. 231-240.
47. Hug, S.J., et al., *Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters.* Environmental science & technology, 2001. **35**(10): p. 2114-2121.
48. Hug, S.J. and O. Leupin, *Iron-catalyzed oxidation of arsenic (III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction.* Environmental science & technology, 2003. **37**(12): p. 2734-2742.
49. Buettner, G., *The reaction of superoxide, formate radical, and hydrated electron with transferrin and its model compound, Fe (III)-ethylenediamine-N, N'-bis [2-(2-hydroxyphenyl) acetic acid] as studied by pulse radiolysis.* Journal of Biological Chemistry, 1987. **262**(25): p. 11995-11998.
50. Wren, J., *Radioiodine Chemistry: The Unfinished Story.* 2005.
51. Jonsson, M., *Radiation Effects on Materials Used in Geological Repositories for Spent Nuclear Fuel.* ISRN Materials Science, 2012. **2012**.
52. Roussy, *Influence de la radiolyse de l'eau sur les phénomènes de corrosion à long terme en vue de l'entreposage et du stockage des déchets radioactifs*, in *Stage de fin d'étude de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille*. 2010.
53. Gotić, M., T. Jurkin, and S. Musić, *From iron (III) precursor to magnetite and< i> vice versa</i>.* Materials Research Bulletin, 2009. **44**(10): p. 2014-2021.
54. Gotić, M., T. Jurkin, and S. Musić. *From ferrihydrite to magnetite and vice versa*. in *International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect-ICAME 2009*. 2009.
55. Jurkin, T., M. Gotid, and S. Musid, *Synthesis of magnetite nanoparticles by the γirradiation of water-in-oil microemulsion.* Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy, 2007.
56. Gracien, E.B., et al., *Effects of pH on the morphology of iron oxides synthesized under gamma-irradiation.* Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 2006. **270**(2): p. 473-478.
57. Wang, S. and H. Xin, *The γ-irradiation-induced chemical change from β-FeOOH to Fe3O4.* Radiation Physics and Chemistry, 1999. **56**(5): p. 567-572.
58. Wang, S., H. Xin, and Y. Qian, *Preparation of nanocrystalline Fe 3O4 by γ-ray radiation.* Materials Letters, 1997. **33**(1): p. 113-116.
59. Yakabuskie, P., et al., *Iron oxyhydroxide colloid formation by gamma-radiolysis.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(15): p. 7198-7206.
60. Basyigit, C., et al. *Investigating Radiation Shielding Properties of Different Mineral Origin Heavyweight Concretes*. in *AIP Conference Proceedings*. 2011.
61. Akkurt, I., et al., *Radiation shielding of concrete containing zeolite.* Radiation Measurements, 2010. **45**(7): p. 827-830.
62. Zhang, X., et al., *Kinetics of H2O2 reaction with oxide films on carbon steel.* Corrosion science, 2007. **49**(12): p. 4553-4567.
63. Buxton, G.V., D.W. Cartmell, and R.M. Sellers, *Reductive dissolution of colloidal ferrites by methyl viologen radicals.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1989. **85**(10): p. 3513-3528.
64. Capobianco, G., et al., *Electrochemical and XPS studies of the effects of gamma-ray irradiation on the passive film on 446 stainless steel.* Corrosion Science, 1992. **33**(5): p. 729-734.

65. Dos Santos Afonso, M., et al., *Reductive dissolution of neutron- and gamma-irradiated magnetite.* International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, 1990. **36**(3): p. 457-460.
66. Shoesmith, D., B. Ikeda, and F. King, *Effect of radiation on the corrosion of candidate materials for nuclear waste containers.* Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, 1992. **15**: p. 407.
67. PELLEGRINI, D., *Fate of repository gases (FORGE) WP2: Gas generation State-of-art and WP2 experiment specifications.* Forge Report, 2012.
68. Daub, K., *A Study of Gamma Radiation Induced Carbon Steel Corrosion.* 2013.
69. Čuba, V., V. Múčka, and M. Pospíšil, *Radiation Induced Corrosion of Nuclear Fuel and Materials.* Advances in Nuclear Fuel, 2012: p. 27-52.
70. Čuba, V., et al., *Radiolytic formation of ferrous and ferric ions in carbon steel–deaerated water system.* Radiation Physics and Chemistry, 2011. **80**(3): p. 440-445.
71. Daub, K., et al., *Effects of [gamma]-radiation versus H2O2 on carbon steel corrosion.* Electrochimica Acta, 2010. **55**(8): p. 2767-2776.
72. Vandenborre, J., et al., *Alpha localized radiolysis and corrosion mechanisms at the iron/water interface: Role of molecular species.* Journal of Nuclear Materials, 2013. **433**(1–3): p. 124-131.
73. Lapuerta, S., *Etude de la corrosion du fer à l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons*. 2006.
74. Osada, K. and S. Muraoka, *Corrosion of Stainless Steel for HLW Containers Under Gamma Irradiation.* MRS Online Proceedings Library, 1992. **294**: p. null-null.
75. Fujita, N., C. Matsuura, and K. Saigo, *Radiation-induced potential difference between electrodes with and without gamma rays.* Radiation Physics and Chemistry, 1997. **49**(3): p. 357-362.
76. Lillard, R., D. Pile, and D. Butt, *The corrosion of materials in water irradiated by 800 MeV protons.* Journal of nuclear materials, 2000. **278**(2): p. 277-289.
77. Leoni, E., et al., *Electrochemical behaviour of gold and stainless steel under proton irradiation and active RedOx couples.* Electrochimica Acta, 2007. **53**(2): p. 495-510.
78. Burns, W.G., W.R. Marsh, and W.S. Walters, *The γ irradiation-enhanced corrosion of stainless and mild steels by water in the presence of air, argon and hydrogen.* Radiation Physics and Chemistry (1977), 1983. **21**(3): p. 259-279.
79. Bouniol, P., B. Muzeau, and V. Dauvois, *Experimental evidence of the influence of iron on pore water radiolysis in cement-based materials.* Journal of Nuclear Materials, 2013. **437**(1–3): p. 208-215.
80. Nicolosi, S.L., *A Generalized Model for the Radiolysis of Groundwaters: Bicarbonate Chemistry and Influences.* Scientific Basis for Nuclear Waste Management, X, Materials Research Society, Pittsburgh, Penn, 1987: p. 671-679.
81. Marsh, G. and K. Taylor, *An assessment of carbon steel containers for radioactive waste disposal.* Corrosion science, 1988. **28**(3): p. 289-320.
82. Gray, W. E*ffects of radiation on the oxidation potential of salt brine wj gray*. in *Bonding in Cementitious Composites: Symposium Held December 2-4, 1987, Boston, Massachusetts, USA*. 1987: Cambridge Univ Press.
83. Nelson, J.L., R.E. Westerman, and F.S. Gerber. *Irradiation-corrosion evaluation of metals for nuclear waste package applications in Grande Ronde basalt groundwater*. in *MRS Proceedings*. 1983: Cambridge Univ Press.
84. Smart, N.R., A.P. Rance, and L.O. Werme, *The effect of radiation on the anaerobic corrosion of steel.* Journal of Nuclear Materials, 2008. **379**(1-3): p. 97-104.
85. Winsley, R., et al., *Further studies on the effect of irradiation on the corrosion of carbon steel in alkaline media.* Corrosion Engineering, Science and Technology, 2011. **46**(2): p. 111-116.
86. Kursten, et al., *Review of corrosion studies of metallic barrier in geological disposal conditions with respect to Belgian Supercontainer concept*. 2011, Leeds, ROYAUME-UNI: Maney. 7.

87. Debruyn, W., et al., *Corrosion of container and infrastructure materials under clay repository conditions.* W. Debruyn, J. Dresselaers, P. Vermeiren, J. Kelchtermans, and H. Tas, 1991. 129, 1991.
88. Ahn, T.M. and P. Soo, *Corrosion of low-carbon cast steel in concentrated synthetic groundwater at 80 to 150°C.* Waste Management, 1995. **15**(7): p. 471-476.
89. E. Smailos, w.S., R. Köster, B. Fiehn, G. Halm, *Corrosion Testing of Selected Packaging Materials for Disposal of High-Level Waste Glass in Rock Salt·Formations*, in *KfK 4723*, K. 4723, Editor. 1990.
90. Shoesmith, D.W., B.M. Ikeda, and F. King, *Effect of Radiation on the Corrosion of Candidate Materials for Nuclear Waste Containers.* MRS Online Proceedings Library, 1991. **257**: p. null-null.
91. Cui, D., J. Low, and K. Spahiu, *Environmental behaviors of spent nuclear fuel and canister materials.* Energy & Environmental Science, 2011. **4**(7): p. 2537-2545.
92. Cui, D., et al., *Reductive immobilization of 79Se by iron canister under simulated repository environment.* Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 2009. **282**(2): p. 349-354.
93. Cui, D. and K. Spahiu, *The reduction of U (VI) on corroded iron under anoxic conditions.* Radiochimica Acta, 2002. **90**(9-11/2002): p. 623-628.
94. Ahn, T.M. and P. Soo, *Corrosion of low-carbon cast steel in concentrated synthetic groundwater at 80 to 150° C.* Waste Management, 1995. **15**(7): p. 471-476.
95. Fujita, N., et al., *Changes in pH and redox potential during radiation-induced CO2 reduction in an aqueous solution containing iron powder.* Radiation Physics and Chemistry, 1996. **47**(4): p. 543-549.
96. Borowska, Z. and D. Mauzerall, *Photoreduction of carbon dioxide by aqueous ferrous ion: An alternative to the strongly reducing atmosphere for the chemical origin of life.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 1988. **85**(18): p. 6577-6580.
97. Kang, N., D.S. Lee, and J. Yoon, *Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols.* Chemosphere, 2002. **47**(9): p. 915-924.
98. Joe, H., et al., *Abiotic photosynthesis from ferrous carbonate (siderite) and water.* Origins of Life and Evolution of Biospheres, 1986. **16**(3): p. 369-370.
99. Albarrán, G., K.E. Collins, and C.H. Collins, *Formation of organic products in self-radiolyzed calcium carbonate.* Journal of molecular evolution, 1987. **25**(1): p. 12-14.
100. Doroshenko, V., et al., *Radiation-Induced Transformations of Iron (II) Formate.* High Energy Chemistry, 2002. **36**(3): p. 157-162.
101. Draganic, Z., et al., *The presence of polymeric material in radiolysed aqueous solutions of ammonium bicarbonate.* International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, 1987. **30**(4): p. 229-231.
102. Draganić, Z.D., et al., *Radiolysis of aqueous solutions of ammonium bicarbonate over a large dose range.* International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, 1991. **38**(3): p. 317-321.
103. Gray, W.J. and R.H. Operations, *Gamma Radiolysis Effects on Grande Ronde Basalt Groundwater*. 1983: Cambridge Univ Press.
104. Jager, B. and R. Espinoza, *Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis.* Catalysis Today, 1995. **23**(1): p. 17-28.
105. Yoshihara, J. and C.T. Campbell, *Methanol Synthesis and Reverse Water–Gas Shift Kinetics over Cu (110) Model Catalysts: Structural Sensitivity.* Journal of Catalysis, 1996. **161**(2): p. 776-782.
106. Gerlach, D.L. and N. Lehnert, *Fischer–Tropsch Chemistry at Room Temperature?* Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(35): p. 7984-7986.
107. Lefticariu, L., et al., *Anoxic pyrite oxidation by water radiolysis products -- A potential source of biosustaining energy.* Earth and Planetary Science Letters, 2010. **292**(1-2): p. 57-67.
108. Smellie, J., *Analogue evidence from uranium orebodies.* 2012.

109. Johnson, L. and P. Smith, *The interaction of radiolysis products and canister corrosion products and the implications for spent fuel dissolution and radionuclide transport in a repository for spent fuel.* TECHNISCHER BERICHT-NAGRA NTB, 2000.
110. Savary, V. and M. Pagel, *The effects of water radiolysis on local redox conditions in the Oklo, Gabon, natural fission reactors 10 and 16.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997. **61**(21): p. 4479-4494.
111. Draganić, I.G., *Radiolysis of water: a look at its origin and occurrence in the nature.* Radiation Physics and Chemistry, 2005. **72**(2): p. 181-186.
112. Nakashima, M. and C. Sagawa, *Ion-beam-induced reduction of iron oxide supported on porous glass.* Radiation Physics and Chemistry, 1999. **53**(1): p. 31-36.
113. Pan, Y., et al., *Electron beam damage studies of synthetic 6-line ferrihydrite and ferritin molecule cores within a human liver biopsy.* Micron, 2006. **37**(5): p. 403-411.
114. Wang, M., *Irradiated Assisted Corrosion of Stainless Steel in Light Water Reactors-Focus on Radiolysis and Corrosion Damage.* 2013.
115. Scott, P., *A review of irradiation assisted stress corrosion cracking.* Journal of Nuclear Materials, 1994. **211**(2): p. 101-122.
116. Donohoe, C. and G. Whillock, *Localized Corrosion of Stainless Steel in a Nuclear Waste Cooling Water System-Part 7: Direct Radiation Experiments.* Corrosion, 2012. **69**(2): p. 107-121.
117. Diósi, G., et al., *Corrosion influenced by biofilms during wet nuclear waste storage.* International Biodeterioration & Biodegradation, 2003. **51**(2): p. 151-156.
118. Brown, A., *Impact of radiation on the microbial reduction of iron oxides*, in *Goldscmidt 2012 Conference*. 2012.
119. Covington, A.K., et al., *Use of the glass electrode in deuterium oxide and the relation between the standardized pD (paD) scale and the operational pH in heavy water.* Analytical Chemistry, 1968. **40**(4): p. 700-706.
120. Krężel, A. and W. Bal, *A formula for correlating pKa values determined in D2O and H2O.* Journal of inorganic biochemistry, 2004. **98**(1): p. 161-166.
121. A. Dannoux-Papin, S.E., S. Boughattas, T. Vercouter, D. Lebeau, D. Durand, S. Legand, F. Casanova, V. Dauvois, P. Coignet, *Bilan du programme expérimental sur le relâchement des produits de dégradation hydrosolubles issus de la lixiviation de polymères irradiés,* , R.D.S. 006, Editor. 2011.
122. Marley, N.A., C.K. Mann, and T.J. Vickers, *Determination of Phenols in Water Using Raman Spectroscopy.* Appl. Spectrosc., 1984. **38**(4): p. 540-543.
123. Mochalin, V.N., et al., *The properties and applications of nanodiamonds.* Nat Nano, 2012. **7**(1): p. 11-23.
124. Robinet, L., et al., *A Raman spectroscopic study of pollution-induced glass deterioration.* Journal of Raman Spectroscopy, 2004. **35**(8-9): p. 662-670.
125. Weinstein, J. and B.H. Bielski, *Kinetics of the interaction of perhydroxyl and superoxide radicals with hydrogen peroxide. The Haber-Weiss reaction.* Journal of the American Chemical Society, 1979. **101**(1): p. 58-62.
126. Duca, G., *Homogeneous Redox Catalysis with Transition Metal Compounds in Oxide and Peroxide Systems*, in *Homogeneous Catalysis with Metal Complexes*. 2012, Springer Berlin Heidelberg. p. 11-121.
127. Stolz, T., *Etude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée approche expérimentale et simulation*. 2003. p. 244 p.
128. Chivot, J., *Sélection de données thermodynamiques concernant le système Fe-CO_2-H_2O et Ca-CO_2-H_2O - Diagramme E-pH du système Fe-CO_2-H_2O en fonction de la température*. 1999, CEA/SCECF.
129. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics 2004-2005: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. 2004: CRC press.

130. Reguer, S., *Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caracterisation et mecanismes de formation*. 2005, université Paris sud, XI. p. 330.

Annexe 1 : Protocole de préparation de solutions

Préparation des solutions anoxiques carbonatées avec une concentration en carbonate de $10^{-2}M$

En boîte à gants purgé puis maintenu en atmosphère désaéré (teneur en O_2 max : 400ppm, mesure par sonde à oxygène) avec un mélange de gaz N_2/CO_2 à 6% en CO_2, on introduit :

Une pissette d'eau déionisée

Une fiole jaugée de 100 cm^3

Un bécher de 150 cm^3

0, 0840 g de $NaHCO_3^-$(Merckx) préalablement pesé dans un sabot de pesée puis introduit dans un vial

Un entonnoir adapté à la fiole jaugée

Un jeu de seringues graduées 1 cm^3

Des tubes RMN à têtes vissées

On introduit le réactif dans la fiole jaugé en prenant soin de rincer le vial et l'entonnoir avec de l'eau déionisée puis on complète jusqu'au trait de jauge. La solution est ensuite agité vigoureusement jusqu'à solubilisation totale du réactif. On introduit enfin la solution dans le bécher que l'on va laisser s'équilibrer avec l'atmosphère N_2/CO_2 au moins 1H, avant d'effectue un contrôle du pH.

A l'aide d'une seringue graduée, on introduit 0,8mL de solution dans les tubes RMN contenant les échantillons. On ferme alors les têtes vissées des tubes dans l'attente de l'opération de soudage à l'atelier verrerie

ANNEXE 2: FICHIER D'ENTREE CHEMSIMUL

GROUPE1

Réaction n°	Equation de la réaction	Constante de vitesse
101	OH+OH=H2O2	A=5.5D9
102	OH+E[-]=OH[-]+H2O	A=3.0D10
103	OH+H=H2O	A=7.0D9
104	OH+HO2=O2+H2O	A=7.5D9
105	OH+O2[-]=O2+OH[-]	A=8.8D9
106	OH+H2O2=H2O+HO2	A=2.7D7
107	OH+H2=H+H2O	A=4.7D7
108	E[-]+E[-]=2*OH[-]+H2	A=5.5D9
109	E[-]+H=OH[-]+H2	A=2.5D10
110	E[-]+HO2=H2O2+OH[-]	A=1.3D10
111	E[-]+O2[-]=HO2[-]+OH[-]	A=1.3D10
112	E[-]+H2O2=OH+OH[-]+H2O	A=1.1D10
113	E[-]+H[+]=H+H2O	A=2.3D10
114	E[-]+H2O=H+OH[-]+H2O	A=1.0D3
115	E[-]+O2=O2[-]+H2O	A=1.9D10
116	H+H=H2	A=6.0D9
117	H+HO2=H2O2	A=2.0D10
118	H+O2[-]=HO2[-]	A=2.0D10
119	H+H2O2=OH+H2O	A=9.0d7
120	H+OH[-]=E[-]	A=2.2d7
121	H+O2=HO2	A=1.2D10
122	HO2+HO2=O2+H2O2	A=8.3D5
123	HO2+O2[-]=O2+HO2[-]	A=9.7D7
124	O2[-]+O2[-]=O2+O2[--]	A=5.0D3
125	HO2=O2[-]+H[+]	A=8.0D5
126	O2[-]+H[+]=HO2	A=5.0D10
127	H2O2+OH[-]=HO2[-]+H2O	A=5.0D8
128	HO2[-]+H2O=H2O2+OH[-]	A=5.73D4
129	O2[--]+H2O=HO2[-]+OH[-]	A=5.0D5

GROUPE 2 :

Réaction n°	Equation de la réaction	Constante de vitesse
201	CO2+OH=CO3[-]+H[+]	A=5E5
202	HCO3[-]+OH=CO3[-]+H2O	A=8.5E6
203	CO3[--]+OH=CO3[-]+OH[-]	A=3.9E8
204	CO3[-]+O2[-]=CO3[--]+O2	A=6.5E8
205	CO3[-]+HO2[-]=CO3[--]+HO2	A=3E7
206	CO3[-]+H2O2=HCO3[-]+HO2	A=4.3E5
207	CO3[-]+OH=CO2+HO2[-]	A=3E9

GROUPE3 :

Réaction n°	Equation de la réaction	Constante de vitesse
301	HCO3[-]+E[-]=HCO2[-]+O[-]+H2O	A=6e5
302	HCO3[-]+H=CO2[-]+H2O	A=4.4E4
303	CO3[--]+E[-]=HCO2[-]+O[-]+OH[-]	A=3.9e5
304	CO2+H=HCO2	A=4.4E5
305	HCO2+OH[-]=CO2[-]+H2O	A=5E9
306	HCO2[-]+H=CO2[-]+H2	A=2.4E8
307	HCO2[-]+OH=CO2[-]+H2O	A=4.1E9
308	HCO2[-]+O[-]=CO2[-]+OH[-]	A=1.4E9
309	HCO2[-]+E[-]=CO2[-]+H[-]+H2O	A=8e3
310	CO2[-]+CO2[-]=C2O4[--]	A=5E8
311	CO2[-]+H2O=HCO2+OH[-]	A=2.26923E-5
312	CO2[-]+E[-]=HCO2[-]+OH[-]	A=9e9
313	CO2[-]+HCO3[-]=HCO2[-]+CO3[-]	A=2E3
314	CO2[-]+OH=CO2+OH[-]	A=1E10
315	CO2[-]+H2O2=CO2+OH+OH[-]	A=6.5E5
316	CO2[-]+O2=CO2+O2[-]	A=2.4E9
317	CO2[-]+CO3[-]=CO3[--]+CO2	A=5E7
318	HCO2[-]+CO3[-]=HCO3[-]+CO2[-]	A=1.5E5
319	CO2+E[-]=CO2[-]+H2O	A=7.7e9
320	C2O4[--]+OH=CO2[-]+CO2+OH[-]	A=7.7E6
321	CO3[-]+CO3[-]=CO2[-]+CO2+O2[-]	A=5.5E7

GROUPE4 :

Réaction n°	Equation de la réaction	Constante de vitesse
401	Fe[++]+H2O2=Fe[+++]+OH[-]+OH	A=63
402	Fe[++]+H=Fe[+++]+H[-]	A=1.3D7
403	Fe[++]+OH=Fe[+++]+OH[-]	A=3.4D8
404	Fe[+++]+E[-]=Fe[++]+H2O	A=2d10
405	Fe[++]+O2=Fe[+++]+O2[-]	A=13
406	Fe[+++]+H=Fe[++]+H[+]	A=1D8
407	Fe[+++]+HO2=Fe[++]+O2+H[+]	A=3.1D1
408	Fe[+++]+O2[-]=Fe[++]+O2	A=1.5D8
409	Fe[+++]+H2O2=Fe[++]+HO2+H[+]	A=9.1D-7
410	Fe(OH)[++]+E[-]=Fe(OH)[+]+H2O	A=6D10
411	Fe(OH)2[+]+E[-]=Fe(OH)2+H2O	A=6D10
412	Fe(OH)4[-]+E[-]=Fe(OH)4[--]+H2O	A=6D10
413	Fe[++]+OH=Fe(OH)[++]	A=4.5D8
414	Fe(OH)3[-]+OH=Fe(OH)4[-]	A=4.5D8

GROUPE 5 :

Réaction n°	Equation de la réaction	Constante de vitesse
501	Fe[++]+E[-]=Fe[+]+H2O	A=1.2d8
502	Fe[+++]+OH=Fe[++++]+OH[-]	A=7.9D7
503	Fe[++]+Fe[++++]=2*Fe[+++]	A=1.35D8
504	Fe[+++]+Fe[+]=2*Fe[++]	A=1D10

GROUPE 6 :

Réaction n°	Equation de la réaction	Constante de vitesse
601	Fe[++]+CO3[-]=Fe[+++]+CO3[--]	A=1D8
602	Fe[+++]+CO2[-]=Fe[++]+CO2	A=2.1D6

GROUPE 7 :

Réaction n°	Equation de la réaction	Constante de vitesse
701	H[+]+OH[-]=H2O	A=1.43D11
702	H2O=H[+]+OH[-]	A=2.599D-5
703	Fe[++]+OH[-]=Fe(OH)[+]	A=1d3
704	Fe(OH)[+]=Fe[++]+OH[-]	A=1.039d-1
705	Fe(OH)[+]+OH[-]=Fe(OH)2	A=1d4
706	Fe(OH)2=Fe(OH)[+]+OH[-]	A=2.265d1
707	Fe(OH)2+OH[-]=Fe(OH)3[-]	A=1D5
708	Fe(OH)3[-]=Fe(OH)2+OH[-]	A=1.576D2
709	Fe(OH)3[-]+OH[-]=Fe(OH)4[--]	A=1D6
710	Fe(OH)4[--]=Fe(OH)3[-]+OH[-]	A=1.735D6
711	Fe[+++]+OH[-]=Fe(OH)[++]	A=1D7
712	Fe(OH)[++]=Fe[+++]+OH[-]	A=9.224D-5
713	Fe(OH)[++]+OH[-]=Fe(OH)2[+]	A=1D8
714	Fe(OH)2[+]=Fe(OH)[++]+OH[-]	A=9.928d-3
715	Fe(OH)2[+]+OH[-]=Fe(OH)3	A=1D9
716	Fe(OH)3=Fe(OH)2[+]+OH[-]	A=1.394D2
717	Fe(OH)3+OH[-]=Fe(OH)4[-]	A=1D10
718	Fe(OH)4[-]=Fe(OH)3+OH[-]	A=6.531D3
719	CO3[--]+H2O=HCO3[-]+OH[-]	A=1.8987E3
720	HCO3[-]+OH[-]=CO3[--]+H2O	A=5E8
721	HCO3[-]+H2O=H2CO3+OH[-]	A=3.43165E-5
722	HCO3[-]=CO2+OH[-]	A=1.6E-3
723	CO2+H2O=H2CO3	A=4.67064E-3
724	CO2+OH[-]=HCO3[-]	A=6.8E4
725	H2CO3+OH[-]=HCO3[-]+H2O	A=5E7
726	H2CO3=CO2+H2O	A=1.62

GROUPE 8 :

Réaction n°	Equation de la réaction	Constante de vitesse
801	H2=H2G	A=1E6
802	H2G=H2	A=24629
803	O2=O2G	A=1D6
804	O2G=O2	A=40008
805	CO2=CO2G	A=1D6
806	CO2G=CO2	A=1084882

GROUPE 9 :

Réaction n°	Equation de la réaction	Constante de vitesse	Modèle
901	M[++]=Fe[++]	A=2.5d-8 avec [M[++]]=0.01M	1
911	Fe + H[+]=Fe[++] +OH[-]+H2	A=39 avec [Fe]=1M	2
921	Fe + HCO3[-]=Fe[++] +CO3[--] +H2 +OH[-]	A=2.51D-7 avec [Fe]=1M	3
931	Fe[++]+CO3[--]=FeCO3	A=4.89D9	bis
932	FeCO3=Fe[++]+CO3[--]	A=1D4	

Hugues BADET

Effet de la radiolyse sur les systèmes de corrosion anoxiques à très long terme des alliages ferreux

Résumé

Pour la gestion des déchets nucléaires, il est prévu de construire un dispositif un système barrière composé en partie de conteneur en acier. La corrosion est évaluée pour que le stockage anoxique soit sûr sur le long-terme. Avec des rayonnements, la radiolyse engendre des espèces oxydantes et réductrices pouvant modifier la corrosion.

Le premier axe de cette thèse concerne l'irradiation gamma d'échantillons de coupon de fer en eau désaérée et carbonatée. Il est montré que l'irradiation peut augmenter les vitesses de corrosion suivant les paramètres de dose. Les phases identifiées sont peu modifiées avec l'irradiation. La chimie des solutions montre une baisse du pH avec la dose liée au fer. Des espèces organiques sont repérées. Le deuxième axe est l'irradiation d'analogues archéologiques avec une couche de produits de corrosion ancienne. La stabilité des phases vis-à-vis de la radiolyse est vérifiée; seuls les produits néoformés changent. Le troisième axe est une approche par simulation cinétique. Il vérifie la baisse de pH sous irradiation.

L'ensemble de ces résultats nous permette de proposer des données nouvelles pour la corrosion anoxique sous irradiation.

Résumé en anglais

In France, for nuclear waste management, it is planned to build a storage device with a barrier system composed of steel container. Corrosion is evaluated for the safety of anoxic storage over the long term. With radiation, water radiolysis generates oxidizing and reducing species that can change the corrosion. Three aspects are developed in this thesis. The first concerns iron coupon samples experimented in carbonate deaerated water and subjected to gamma irradiation. It is shown that irradiation can increase corrosion rates within the parameters of dose. Identified crystalline phases are little changed with irradiation. Solution chemistry shows a decrease in pH with dose related to iron. Organic species are identified. The second axis is archaeological analogues irradiation with an old corrosion products layer. Structural analysis verified the phase stability with radiolysis, only the newly formed products changes. The third axis is a kinetic simulation approach. It checks the pH drop under irradiation. Taken together, these results allow us to provide new data for the anoxic corrosion under irradiation.

Keywords: Radiolysis, Anoxic corrosion, Iron, Carbonate, Short-and Long-term behavior.