



HAL
open science

Corrosion issues in nuclear waste storages and disposals

D. Feron

► **To cite this version:**

D. Feron. Corrosion issues in nuclear waste storages and disposals. Master. Lyon, France. 2015.
hal-02445712

HAL Id: hal-02445712

<https://cea.hal.science/hal-02445712v1>

Submitted on 18 Mar 2020

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.

PRÉDICTION À LONG TERME DES PRINCIPAUX PHÉNOMÈNES DE CORROSION DANS LES ENTREPOSAGES ET STOCKAGES DE DÉCHETS NUCLÉAIRES

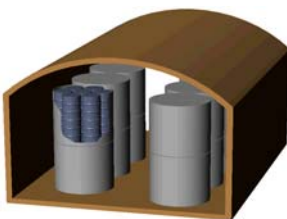
Damien Féron

*Commissariat à l'Energie Atomique, Direction de l'Energie Nucléaire
Département de Physico-Chimie,
Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement
CEA-Saclay, France*

Université de Lyon, Master SYVIC
Ecole "Vieillessement des matériaux en conditions
d'entreposage et de stockage"

Novembre 2015

SOMMAIRE



➤ *Notions de corrosion*

➤ *Pourquoi ?*

➤ *Norme ISO 8044*

➤ *Types de corrosion /mécanismes*

➤ *Prédiction long terme*

➤ *Contexte*

➤ *Modélisation*

➤ *Analogues*



Pourquoi la corrosion?

Au plan thermodynamique, la corrosion est le processus inverse de la métallurgie élaborative

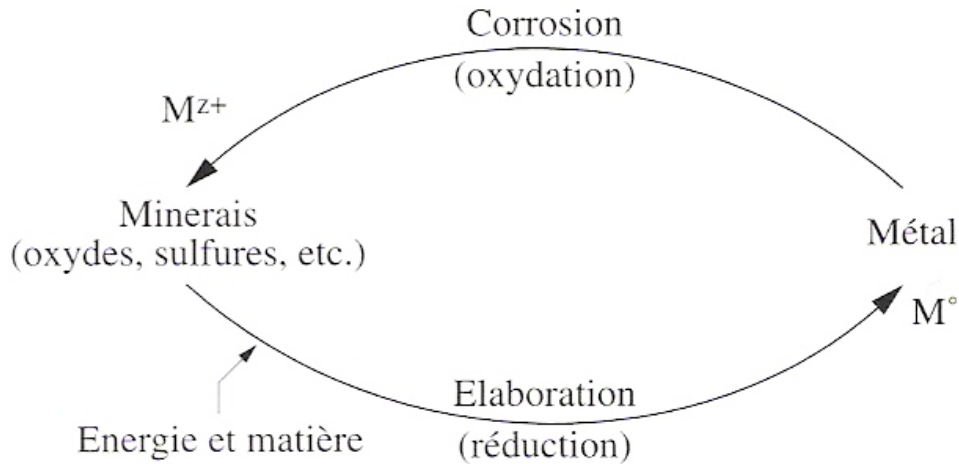


Diagramme thermodynamique de stabilité Diagramme potentiel - pH ("de Pourbaix") Métaux nobles : cas de l'or

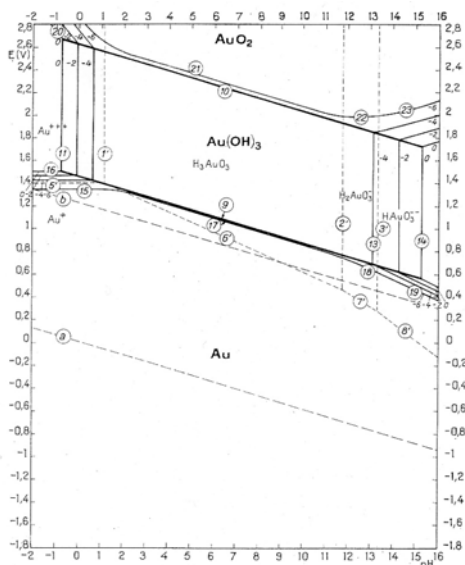
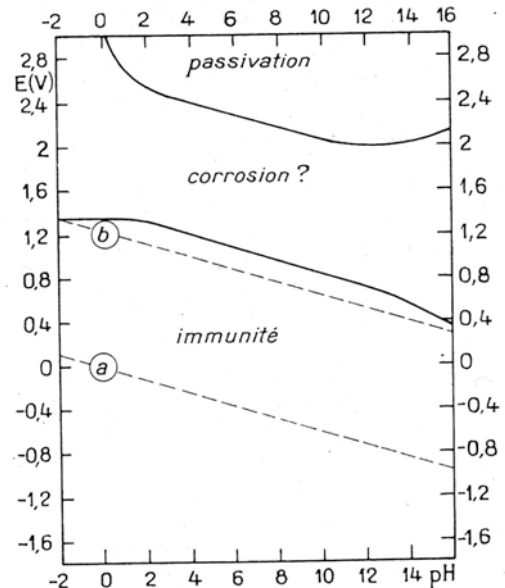


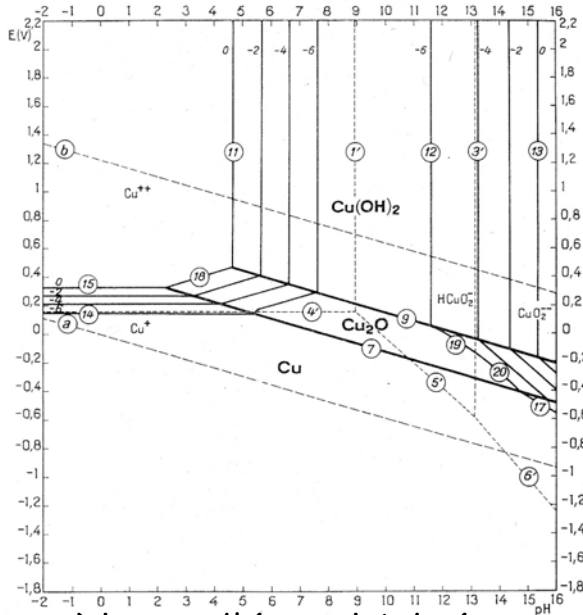
Fig. 1. — Diagramme d'équilibres tension-pH du système or-eau, à 25°C.

a) lignes d'équisolubilité

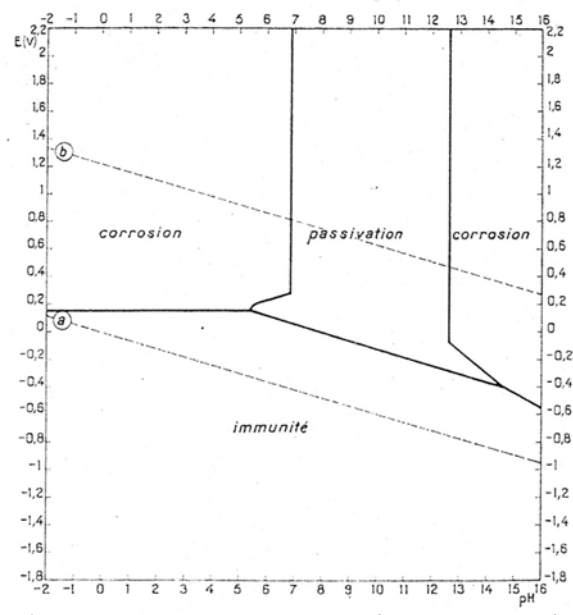


b) corrosion, passivité, immunité

Diagramme thermodynamique de stabilité
Diagramme potentiel - pH ("de Pourbaix")
Métaux "industriels" : cas du cuivre

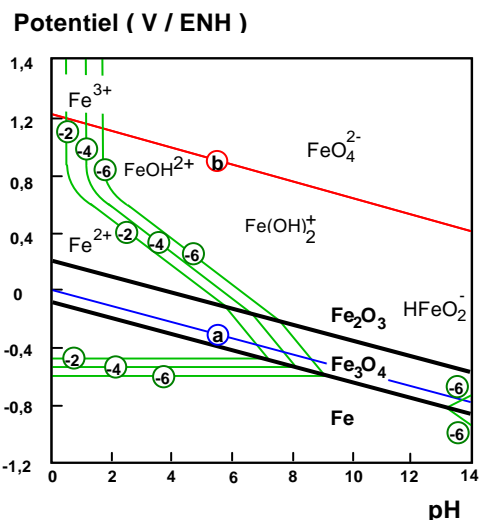


a) lignes d'équisolubilité

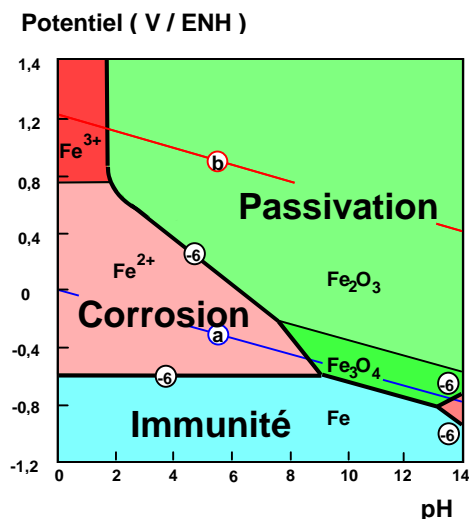


b) corrosion, passivité, immunité

Diagramme thermodynamique de stabilité
Diagramme potentiel - pH ("de Pourbaix")
Métaux "industriels" : cas du fer

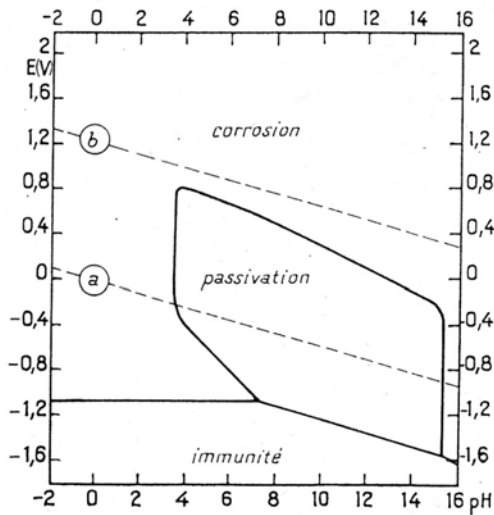


a) lignes d'équisolubilité



b) corrosion, passivité, immunité

Attention Thermodynamique # cinétique



a. Figure établie en considérant $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Diagramme de Pourbaix du chrome

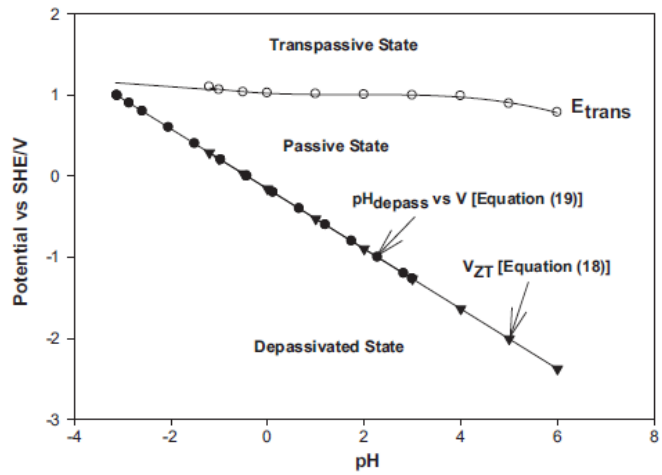


Fig. 9. Primitive Kinetic Stability Diagram (KSD) for Alloy X in 6.256 m NaCl at 50°C.

Diagramme de stabilité dynamique
(couche passive oxyde de chrome)

La Corrosion (Norme ISO 8044, avril 2000)



"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.



NOTE : Cette interaction est souvent de nature électrochimique."

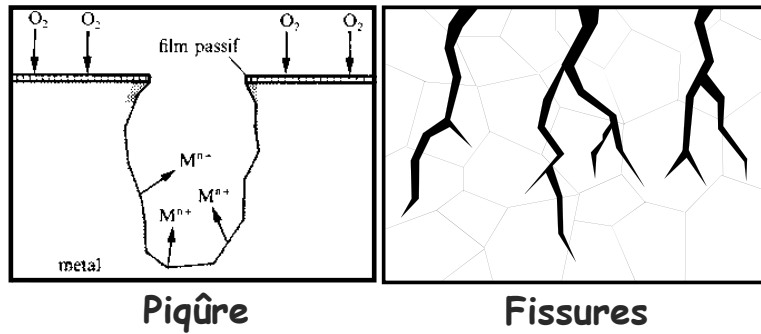
CORROSION UNIFORME

"Corrosion généralisée progressant approximativement à la même vitesse sur l'ensemble de la surface".

CORROSION LOCALISÉE

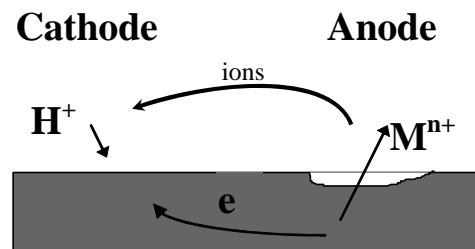
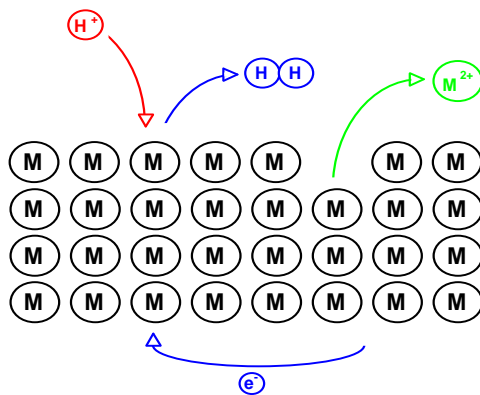
"Corrosion se concentrant préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif.

La corrosion localisée peut apparaître sous forme de piqûres, fissures ou sillons, etc."



Corrosion Electrochimique

"corrosion mettent en jeu au moins une réaction anodique et une réaction cathodique"

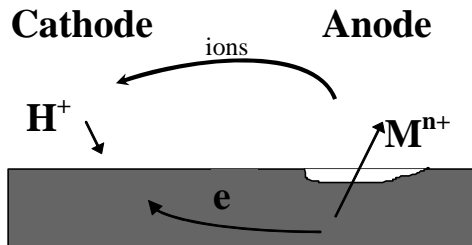


$$m = \frac{(1)}{(96500)} \cdot \frac{A}{n} \cdot I \cdot t$$

- **m**: masse (g)
- **A** : masse molaire du métal
- **n** : valence (exemple : 3 pour l'aluminium)
- **I** : intensité électrique (A)
- **t** : temps (s)

Corrosion Electrochimique

"Réaction anodique : réaction d'électrode équivalent à un transfert de charge positive d'un conducteur électronique vers l'électrolyte



Note : le courant va du conducteur électronique vers l'électrolyte.

Une réaction anodique est un processus d'oxydation.

Un exemple courant en corrosion est

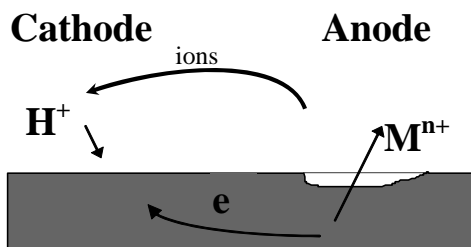


Réaction anodique = d'oxydation : perte d'un ou plusieurs électrons



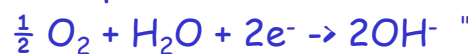
Corrosion Electrochimique

"Réaction cathodique : réaction d'électrode équivalent à un transfert de charge négative du conducteur électronique vers l'électrode



Note : le courant va de l'électrolyte vers le conducteur électronique.

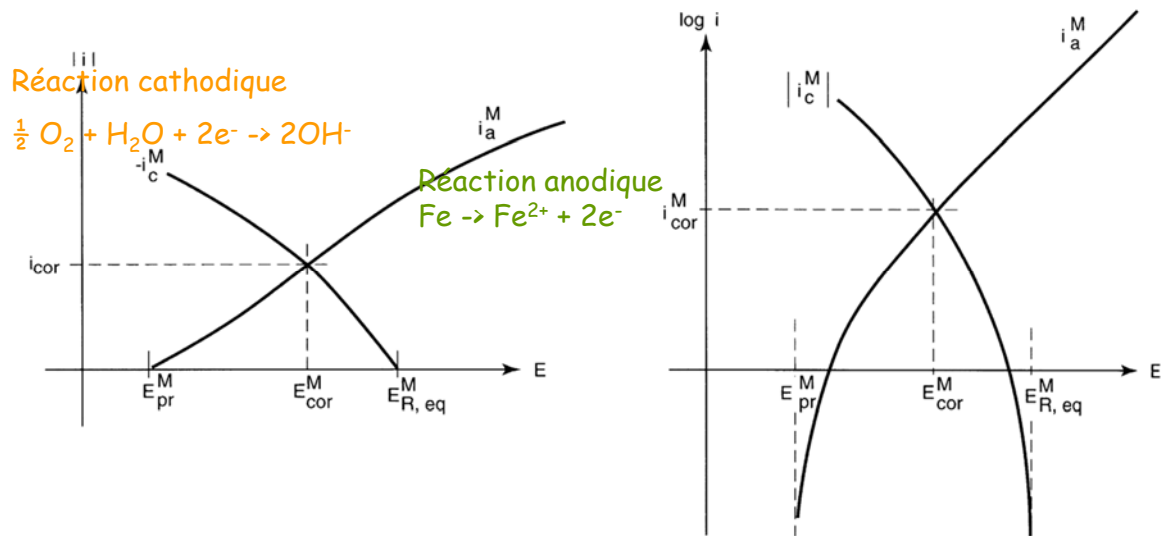
Une réaction cathodique est un processus de réduction, comme par exemple



Réactions cathodiques en milieu aqueux:



Représentation schématique et électrochimique d'un système de corrosion



Très utile pour des raisonnements qualitatifs

Commentaires

1. *La corrosion n'est pas un équilibre chimique*

$$M + nH_2O \rightarrow M^{n+} + nOH^- + n/2 H_2$$
2. *Les vitesses des réactions anodique(s) et cathodique(s) doivent être égales (les électrons doivent être utilisés)*
3. *Les produits de corrosion (oxy-hydroxides) jouent souvent un rôle important comme barrière de diffusion (aciers en milieu aqueux) ou en tant que couche passive (acier inoxydable)*

Diagrammes de Pourbaix (E-pH)

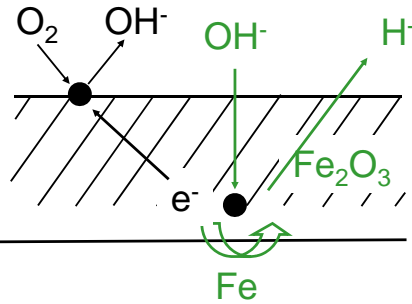
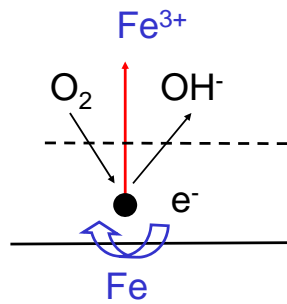
4. *La vitesse de corrosion est donnée par la réaction la plus lente*
5. *La corrosion localisée est la plus à craindre*

Passivation

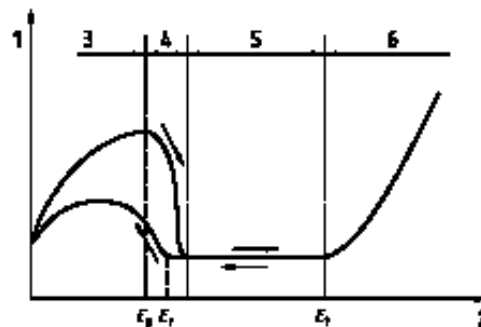
"Passivation : réduction de la vitesse de corrosion par une couche de passivation

Note : une passivation incomplète peut conduire à une corrosion localisée

Couche de passivation - couche passive : couche fine, adhérente et protectrice formée à la surface d'un métal par réaction entre le métal et le milieu environnant"



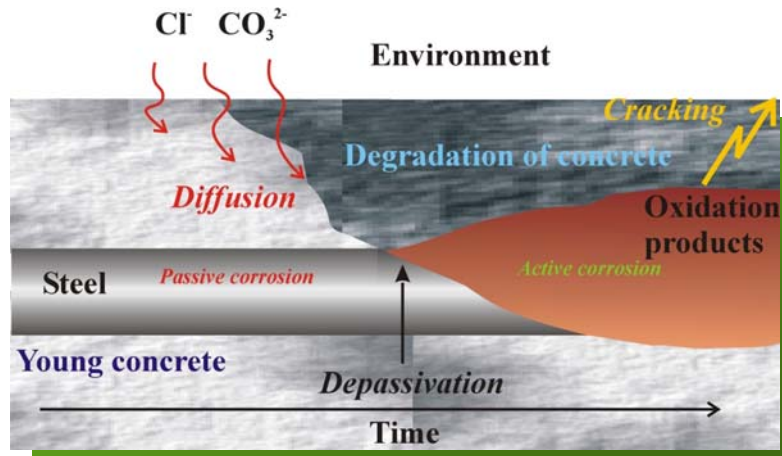
Comportement électrochimique d'un alliage passivable



Courbe de densité de courant anodique / potentiel montrant les domaines actifs, passif et transpassif (ISO 8044)

Key	Légende	Обозначения	Zeichenerklärung
1 Anodic current density	1 Densité de courant anodique	1 Плотность анодного тока	1 Anodische Stromdichte
2 Electrode potential	2 Potentiel d'électrode	2 Электродный потенциал	2 Elektrodenpotential
3 Active state	3 État actif	3 Активное состояние	3 Aktiver Zustand
4 Transition range	4 Domaine de transition	4 Переходный интервал	4 Übergangsbereich
5 Passive state	5 État passif	5 Пассивное состояние	5 Passiver Zustand
6 Transpassive state	6 État transpassif	6 Транспассивное состояние	6 Transpassiver Zustand

NOTE E_p , passivation potential; E_t , reactivation potential; E_t , transpassivation potential.



L'acier est passif en milieu basique (pH dans les bétons ~ 13) :

- ✗ les changements de la chimie locale (pénétration des chlorures, carbonatation,) conduisent à une perte du caractère passif
- ✗ La formation des produits de corrosion (expansion) entraîne la fissuration du béton



| PAGE 17

Corrosion galvanique

"corrosion due à l'action d'une pile de corrosion »

Note le terme a été souvent restreint à l'action de piles de corrosion bimétalliques, c'est-à-dire à la corrosion bimétallique"

Pile de corrosion : "pile galvanique (combinaison d'électrodes différentes reliées en série par un électrolyte) en court-circuit dans un système de corrosion dont le métal se corrodant constitue l'une de ses électrodes."

Type et Origine

- deux matériaux de nature différente en contact électrique
- présence d'un milieu corrosif & d'espèces oxydantes (O_2 dissous)

Effet de pile galvanique

- accélère la corrosion du matériau le moins noble
- diminue la corrosion du matériau le plus noble

Paramètres jouant sur la cinétique de corrosion

- tout ce qui augmente la réaction cathodique : teneur en O_2 (ou oxydant), vitesse de l'eau, surface cathodique

| PAGE 18

Corrosion par couplage galvanique - Mécanisme

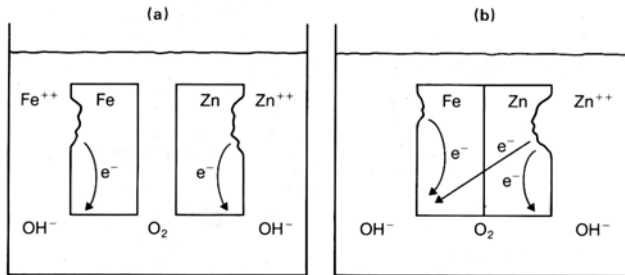
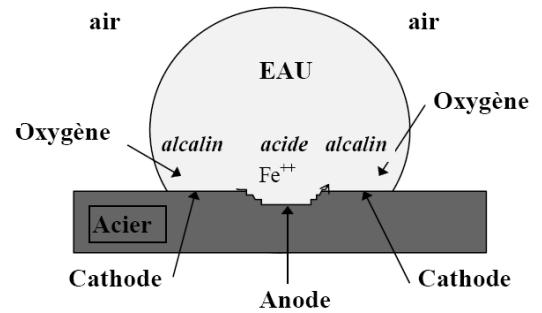


FIG. 6.6 : Corrosion galvanique fer-zinc.

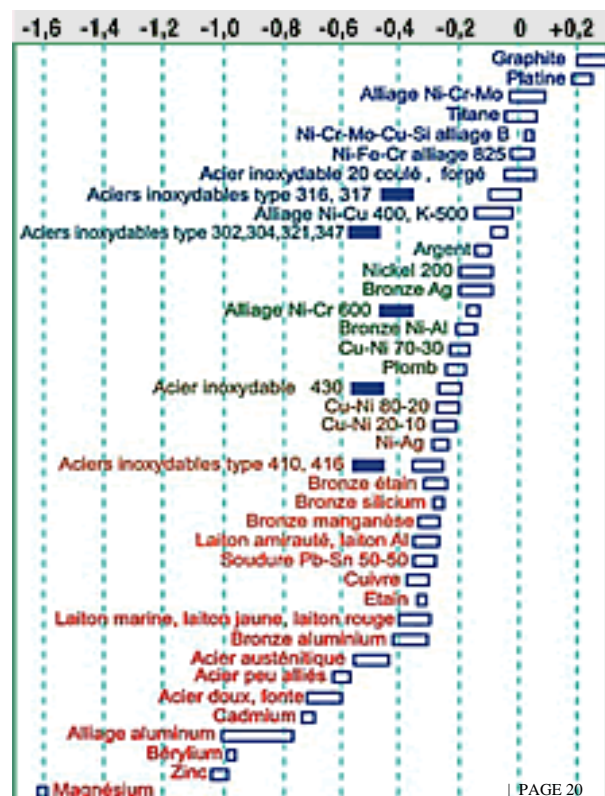
- a. Fer et zinc séparés, immergés dans l'eau de mer aérée : les deux métaux se corrodent.
- b. Fer et zinc couplés, immergés dans l'eau de mer aérée : la corrosion du zinc est accélérée et celle du fer diminue.

Aération différentielle ↓



Corrosion par couplage galvanique - Série galvanique

- Valide pour un milieu donné (eau de mer)
- Éviter le contact de matériaux incompatibles (éloignés dans la série galvanique)



corrosion par piqûres

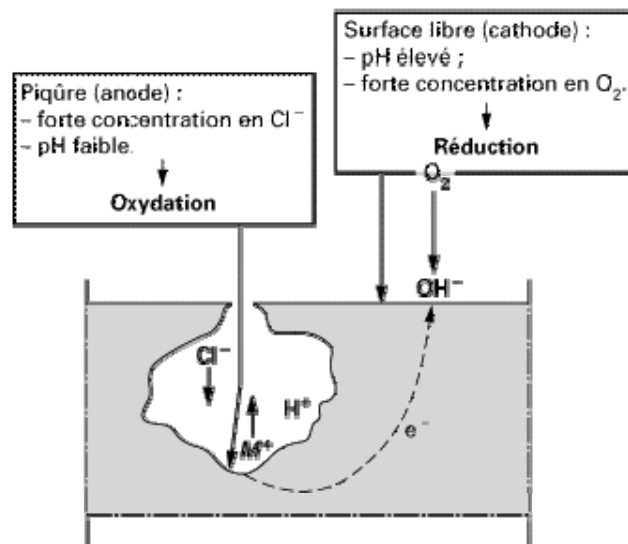
corrosion localisée se traduisant par l'apparition de piqûres, c'est-à-dire de cavités progressant dans le métal à partir de la surface.



- métal passif : **LA maladie des aciers inoxydables**
- Conditions d'apparition : présence de chlorure (ou fluorure) dans le milieu avec de l'oxygène (ou espèce oxydante) dissous

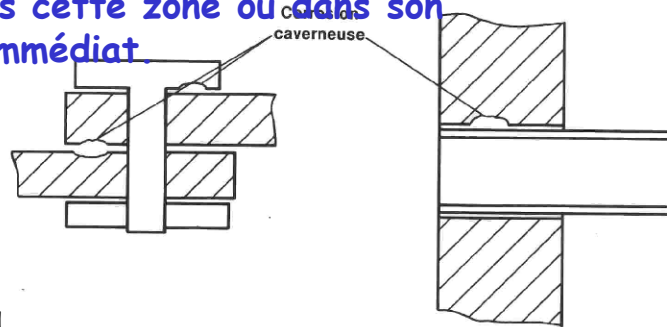
corrosion par piqûres

Mécanisme



Corrosion caverneuse
(corrosion par effet de crevasse)

Corrosion localisée associée à la présence d'un interstice étroit ou d'un espace restreint existant entre la surface d'un métal et une autre surface (métallique ou non); la corrosion se développe dans cette zone ou dans son voisinage immédiat

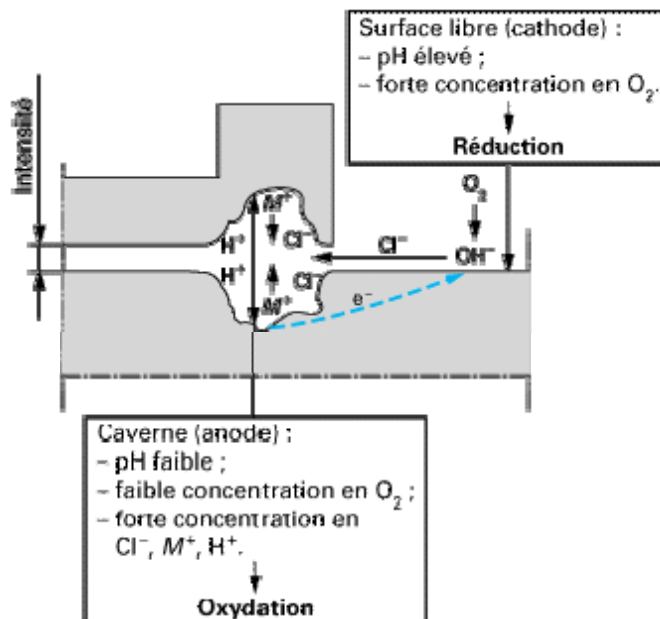


Etape d'amorçage différente de la corrosion par piqûre :

- présence d'interstices étroits :
- pas de renouvellement du milieu
- dépassivation par acidification

Etape de propagation identique

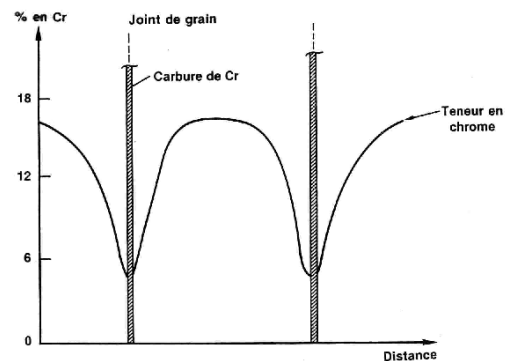
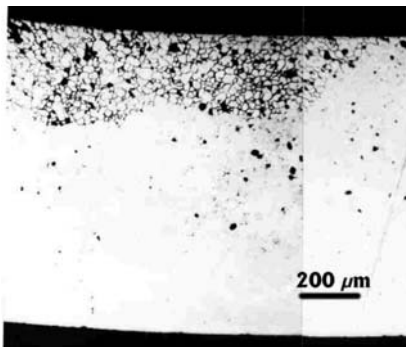
Corrosion caverneuse
(corrosion par effet de crevasse)
Mécanisme en milieu chloruré



CORROSION INTERGANULAIRE

"corrosion située aux joints de grain d'un métal ou à leur voisinage immédiat".

- maladie des aciers inoxydables (Fe-Cr-Ni)
 - aciers inoxydables austénitiques & alliages de nickel
 - cas des soudures
- hétérogénéité locale de composition chimique : déplétion en Cr
 - précipitation des carbures mixtes de chrome et de fer : $M_{23}C_6$ ($Cr_{16}Fe_7C_6$)



| PAGE 25

Corrosion = interactions matériau / milieu

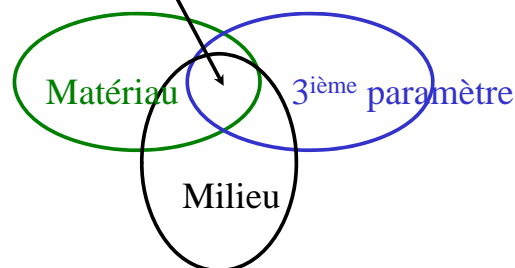
Attention au troisième paramètre

Contrainte = Corrosion Sous
Contrainte (CSC)

Débit = Corrosion-érosion (FAC)

Bactéries = Biocorrosion (MIC)

Corrosion assistée par l'environnement



Corrosion assistée par l'environnement

EAC : Environmental Assisted Corrosion/Cracking

| PAGE 26

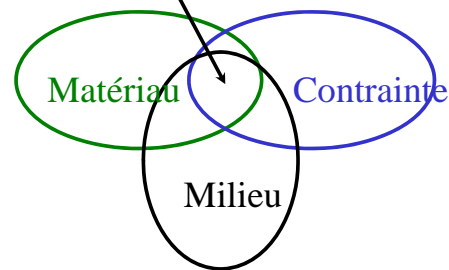
Corrosion sous contrainte

fissuration due à une corrosion assistée par la contrainte

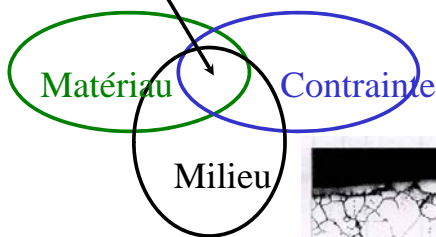
Corrosion assistée par la contrainte : processus impliquant l'action conjuguée de la corrosion et d'une déformation du métal sous l'effet de contraintes appliquées ou résiduelles

Diagramme de Venn

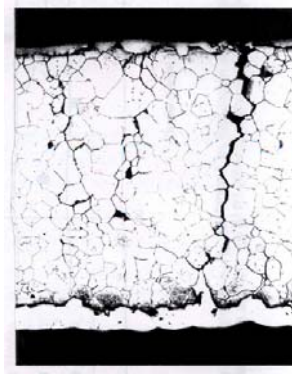
Corrosion sous contrainte



Corrosion sous contrainte

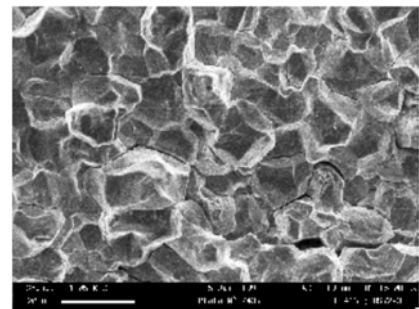


alliage 600, soude
tube GV SLB1



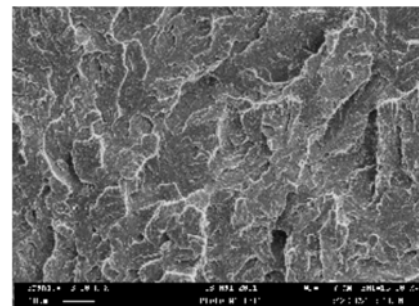
Diminution Rm, A%
Rupture par propagation de fissure

Fissuration intergranulaire

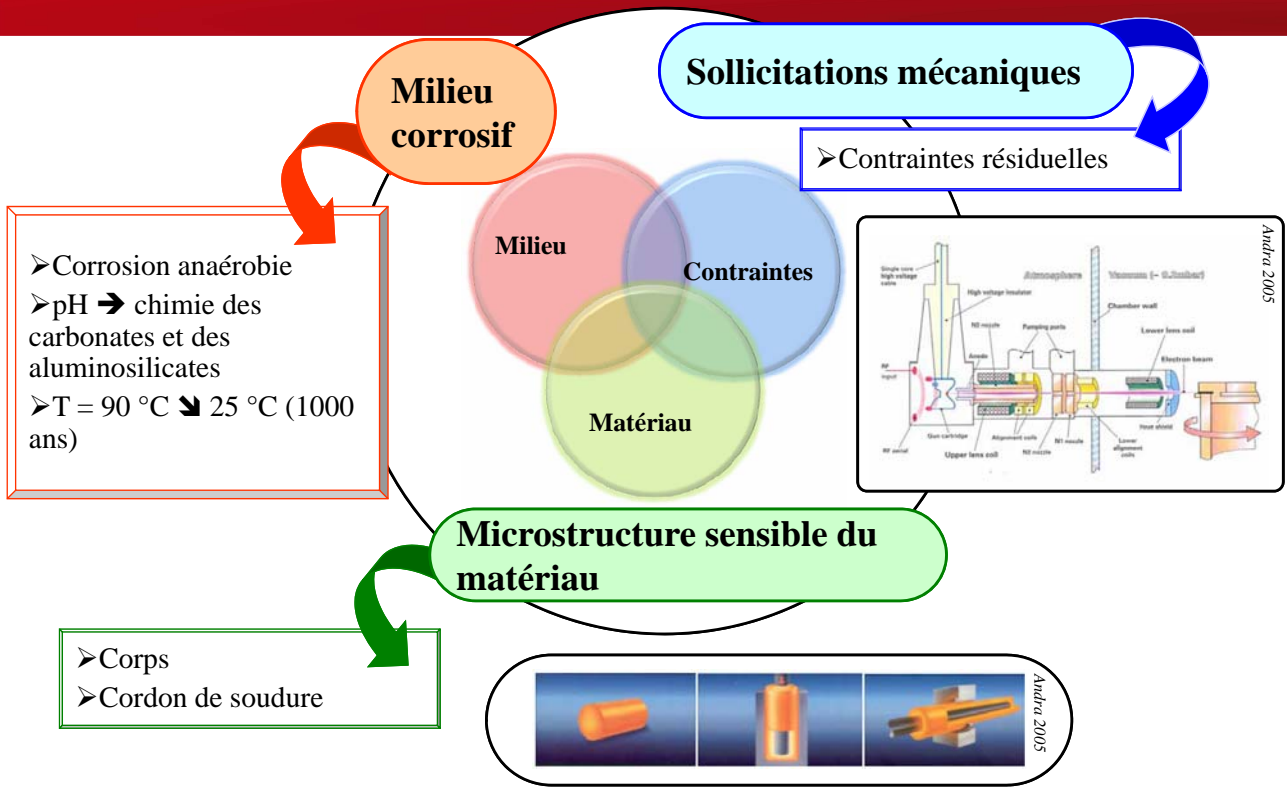


alliage 600, tube GV, milieu primaire

Fissuration transgranulaire



17-4 PH, tige de vanne, hte temp.

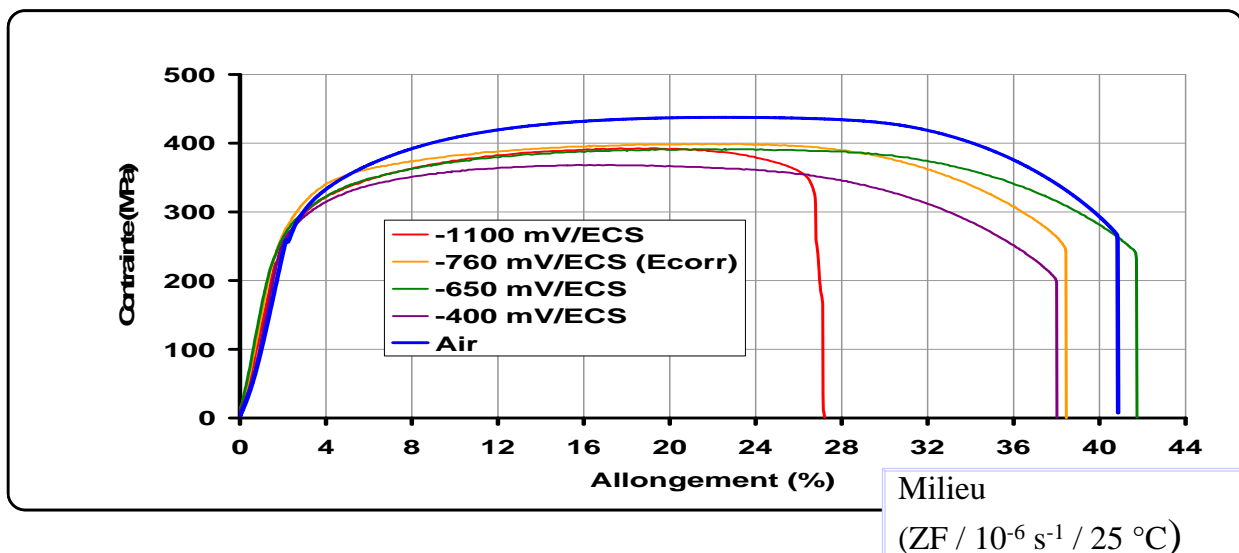


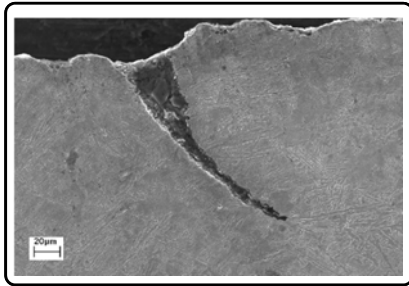
Corrosion sous contrainte dans les conditions du stockage ?

Perte de ductilité : courbes de traction.

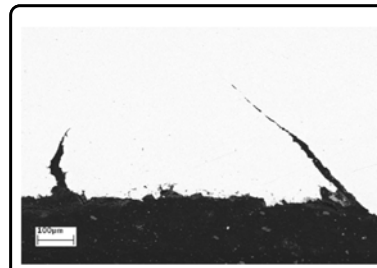
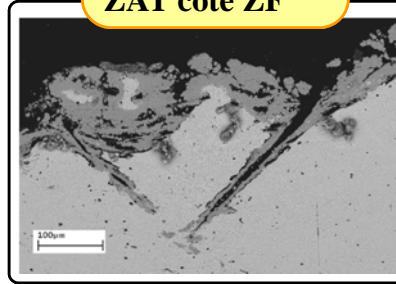
Observée après exposition au milieu.

Rend compte de la sensibilité du matériau aux différentes conditions d'essai.

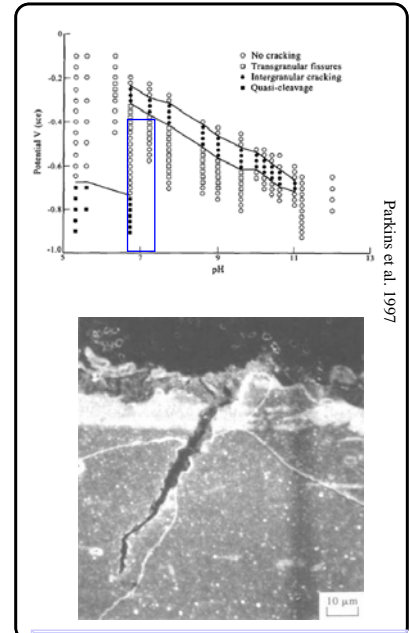




ZAT côté ZF

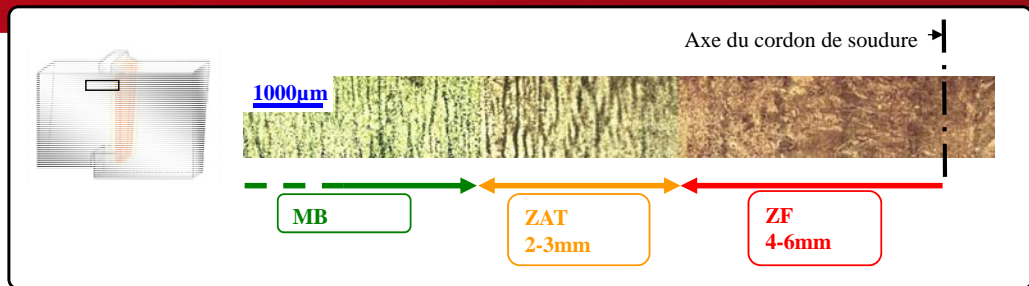


ZF / -400 mV_{ECS}
10⁻⁶ s⁻¹ / 25 °C



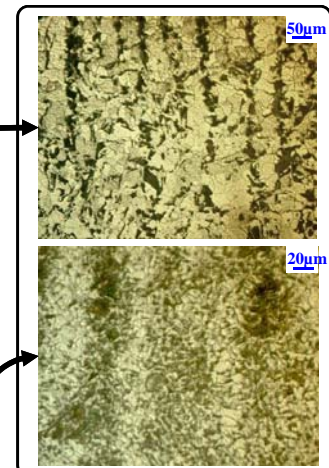
Acier non allié
-350 mV_{ECS} / 22 °C

Zone fondue de l'acier P265.



MB → Biphasé ferrite / perlite
Perlite en bande

ZAT → Coalescence des bandes de perlite.



Corrosion microbienne (ISO 8044)

Corrosion associée à l'action de micro-organismes présents dans le système de corrosion

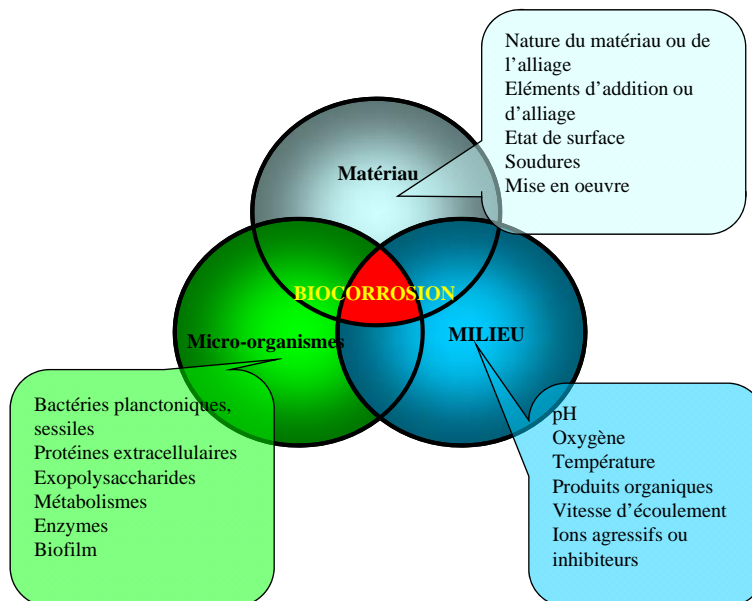
Corrosion bactérienne (ISO 8044)

Corrosion microbienne due à l'action de bactéries

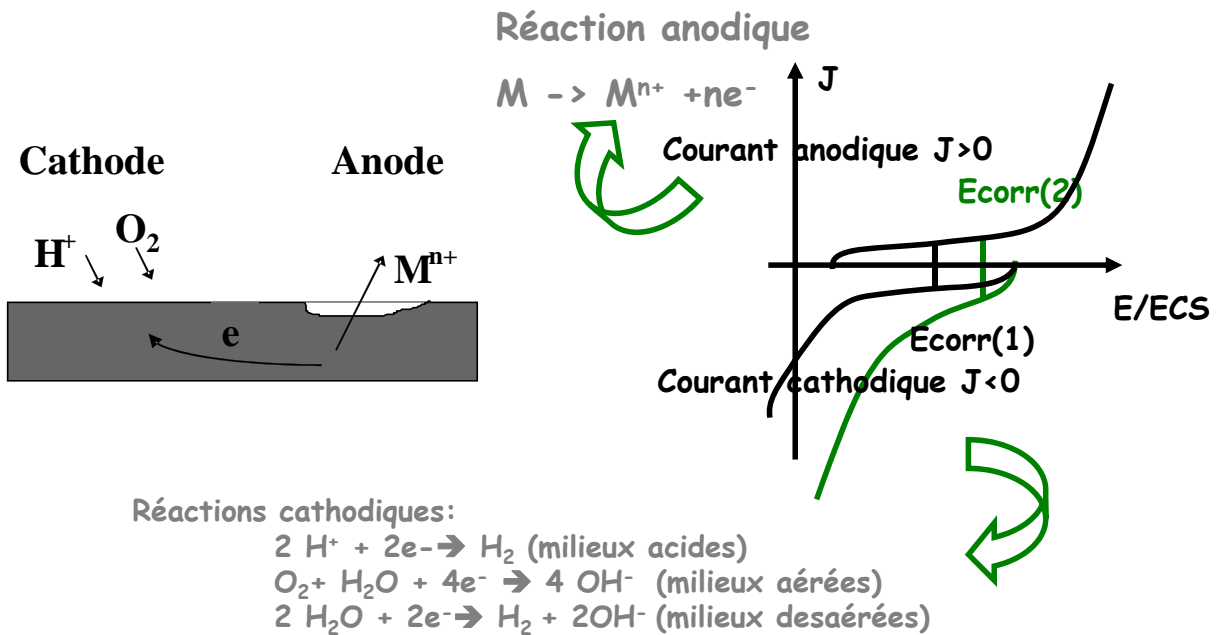
*MIC (Microbially Induced or Influenced Corrosion), "CIM"
 (Corrosion induite ou influencée par les microorganismes)
 Biocorrosion,*

- ✓ *ne sont pas des termes reconnus par l'ISO 8044*
- ✓ *ne correspondent pas à de nouveaux types de corrosion*
- ✓ *sont régis par les mêmes réactions électrochimiques*

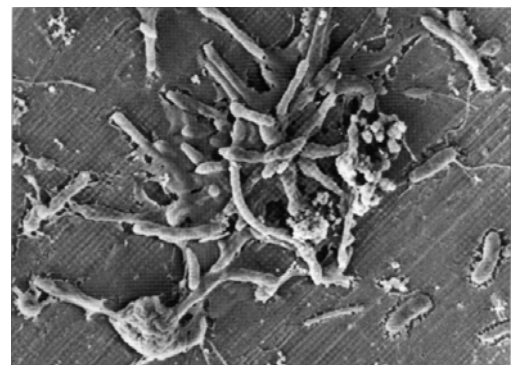
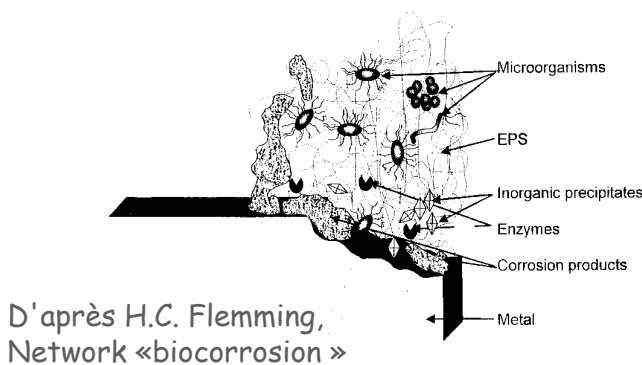
Analyse des phénomènes de biocorrosion



La compréhension des phénomènes de biocorrosion doit tenir compte de ces 3 facteurs : les "3M" Matériau / Milieu / Micro-organismes



Les bactéries vont accélérer l'étape limitante, anodique ou cathodique



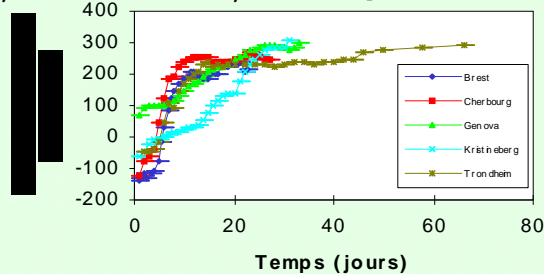
CEA, D. Féron

Biofilm
 Interface entre le milieu et le matériau
 Complexe
 Hétérogène
 Evolutif

Favorable aux corrosions localisées

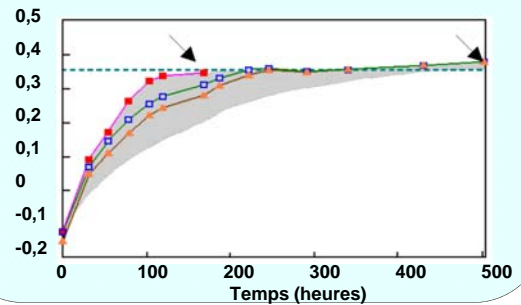
Eau de mer

Evolution du potentiel de corrosion libre en eaux de mer [MAST II, Marine biofilms on stainless steels : effects, monitoring and prevention. Final report., 1996]



Eau de rivière

Evolution du potentiel libre de corrosion en eaux de rivière W.H. Dickinson & al., Corrosion Science, Vol.38, N°8, p. 1411]



Dans tous les milieux aérés, le comportement électrochimique des aciers inoxydables est identique: augmentation du potentiel de corrosion libre (« **anoblissement** ») jusqu'à des valeurs comprises entre +250 et +500 mV/ECS (ce qui conduit à une augmentation du risque de corrosion localisée)

Effets de l'irradiation

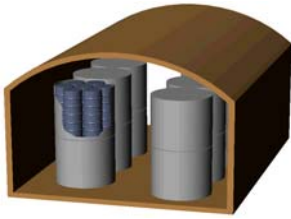
Sur le matériau

- Création de défauts dans le matériau
- Impact sur les propriétés semi-conductrices des oxydes, et donc en particulier sur la tenue de la couche passive des alliages passivables

Sur le milieu : radiolyse de l'eau

- Espèces oxydantes : OH^\cdot , $\text{O}_2^{\cdot -}$, H_2O_2 , O_2
- Espèces réductrices : H^\cdot , e^-_{aqu} , H_2

SOMMAIRE



- *Notions de corrosion*
 - *Pourquoi ?*
 - *Norme ISO 8044*
 - *Types de corrosion /mécanismes*
- **Prédiction long terme**
 - *Contexte*
 - *Modélisation*
 - *Analogues*



| PAGE 39

Quelques notions préliminaires

↳ Durée de vie des déchets « HAVL = haute activité à vie longue » et « MAVL = moyenne activité à vie longue » :

plusieurs dizaines de milliers d'années

↳ Entreposage : reprise - quelques siècles

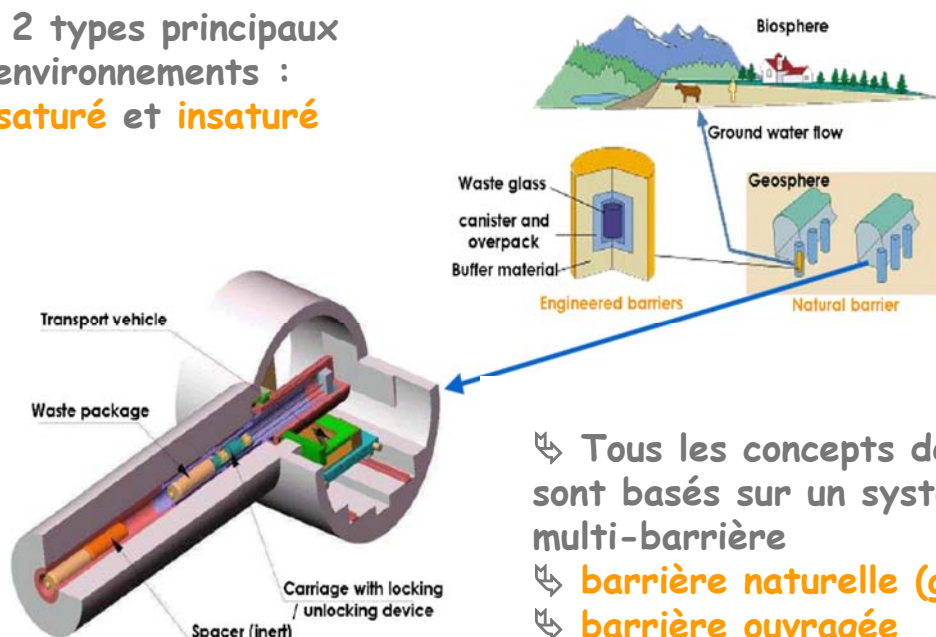
↳ Stockage : définitif - plusieurs millénaires

| PAGE 40

Résumé des différents concepts de stockage des déchets

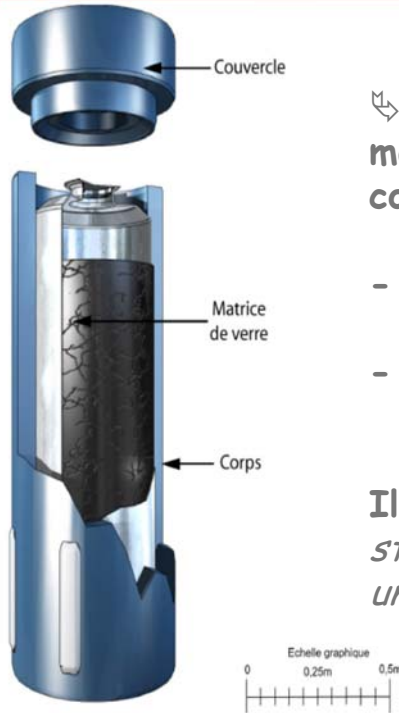
Country	Authority ⁽¹⁾	Host rock	T _{max} (°C)	Candidate container material	D ⁽²⁾ (mm)
Belgium	NIRAS/ONDRAF	clay	<100	stainless steel (AISI 316L hMo)	n.d.
Canada	OPG	granite	100	titanium / copper	6.35 / 25
China	CNNC	granite	n.d.	-	-
Finland	posiva	granite	<100	cast iron (inner container) copper (outer container)	60 50
France	ANDRA	clay, granite	<100	carbon steel (alternative: passive alloys)	55 -
Germany	DBE	salt	200	HLW: Cr-Ni steel spent fuel: carbon steel carbon steel plated with Ni-alloy (Hast. C-4) / Ti 99.8-Pd	4-5 425 3-4
Japan	NUMO	granite	100	carbon steel (alternative: titanium)	300 -
Spain	ENRESA	clay, granite	100	carbon steel	100
Sweden	SKB	granite	<100	cast iron (inner container) copper (outer container)	50 50
Switzerland	NAGRA	granite	n.d.	carbon steel	250
UK ⁽³⁾	NIREX	n.d.	100	stainless steel	-
USA	US DOE	tuff	250	stainless steel (AISI 316 or 316L) (inner container) Ni-alloy (alloy C-22) (outer container) Ti-grade 7 (drip shield)	50 10 20

↪ 2 types principaux d'environnements :
saturé et insaturé



↪ Tous les concepts de stockage sont basés sur un système multi-barrière

↪ **barrière naturelle (géologique)**
↪ **barrière ouvragée**

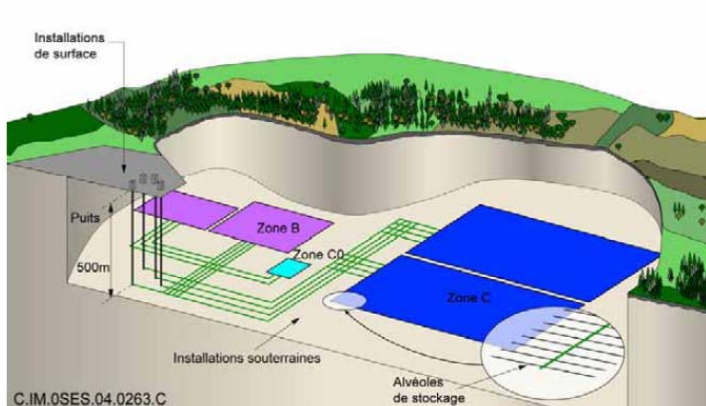


↪ Deux grandes familles de matériaux métalliques pour le conteneur ou surconteneur :

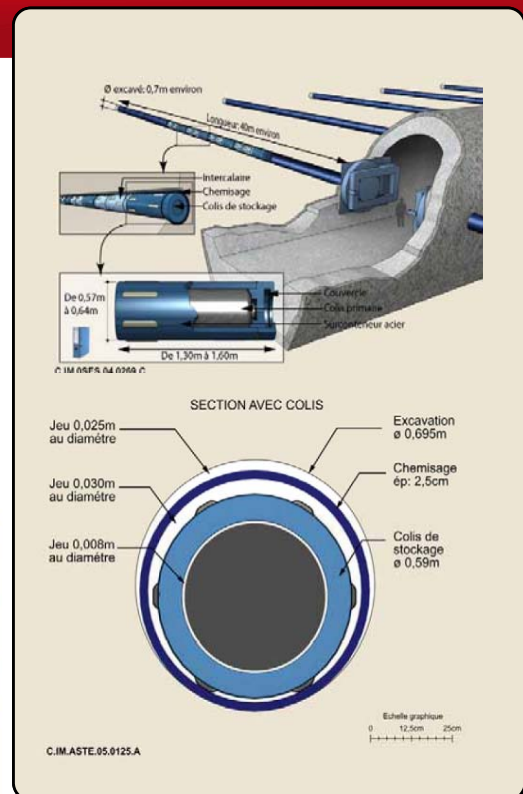
- résistants à la corrosion
- consommables

Illustration : Schéma d'un colis de stockage de déchets vitrifiés avec un surconteneur en acier non allié

↪ Stockage géologique français:
Milieu saturé
Barrière géologique : argile
Concept multi-barrières



C.IM.0SES.04.0263.C



C.IM.MASTE.05.0125.A

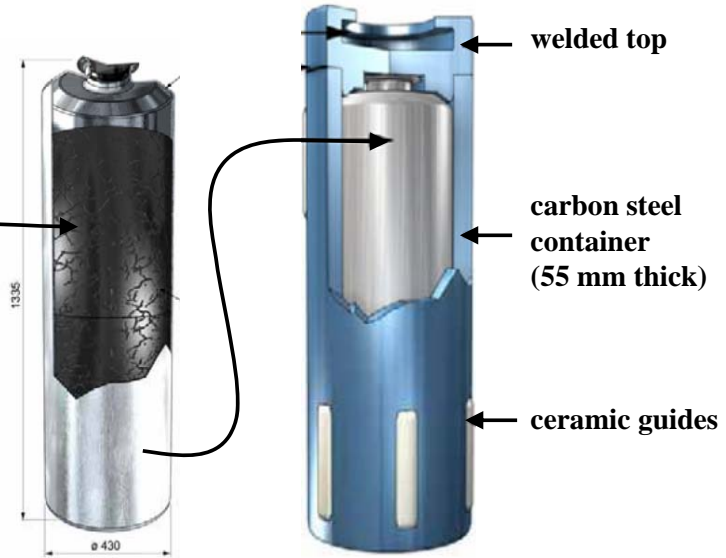
Source : ANDRA

- ① Déchet vitrifié
① Limitation du relachement
(10^5 années)



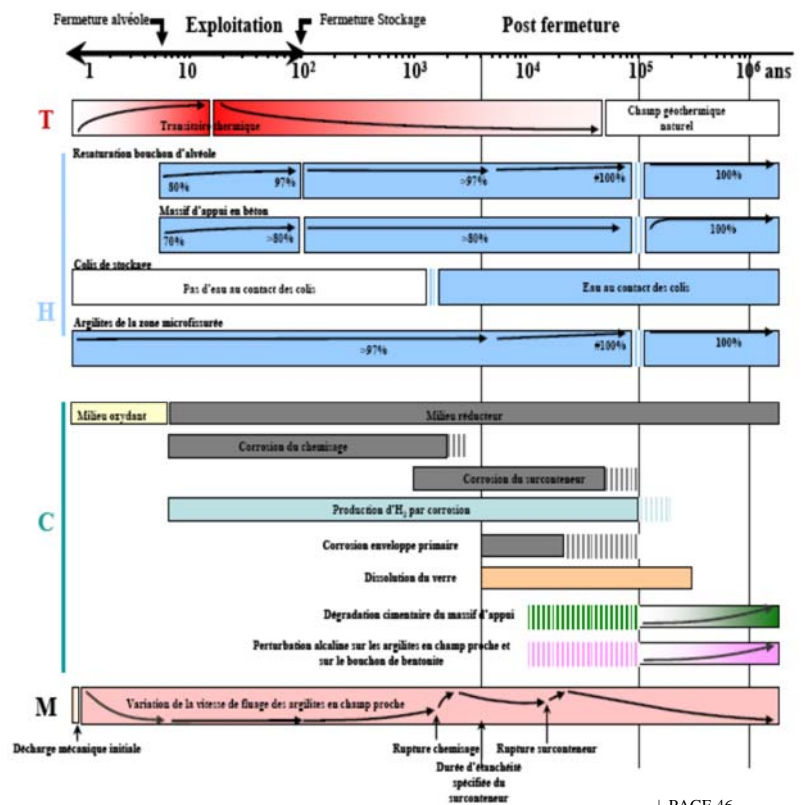
- ② Acier inoxydable conteneur (309S)
Barrière long terme / résistante à la corrosion généralisée et protégée par l'acier du sur-conteneur

- ③ Acier "noir" du sur-conteneur (P235)
Corrosion généralisée
(10^3 années / fonction de l'épaisseur)



Echelles de temps des phénomènes majeurs (Th., Hydr., Cor. & Méca.) affectant le stockage et son environnement géologique

Exemple d'une alvéole de colis de déchets vitrifiés (stockage en site argileux)

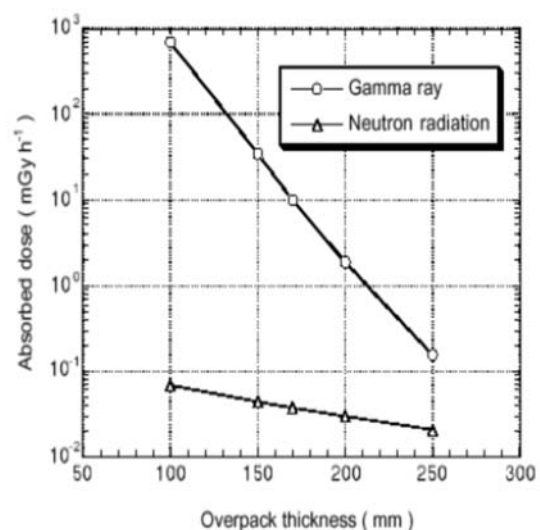


↪ 3 périodes : conditions insaturées et aérées (phase d'exploitation - dizaines d'années), conditions mixtes (après la fermeture - dizaines d'années) et la période saturée et anoxique sur des millénaires

↪ La tenue à la corrosion du (des) matériau(x) du conteneur ou du surconteneur sur les siècles (entreposage longue durée) ou sur des millénaires (stockage) est considéré comme l'un des défis scientifiques et techniques majeurs.

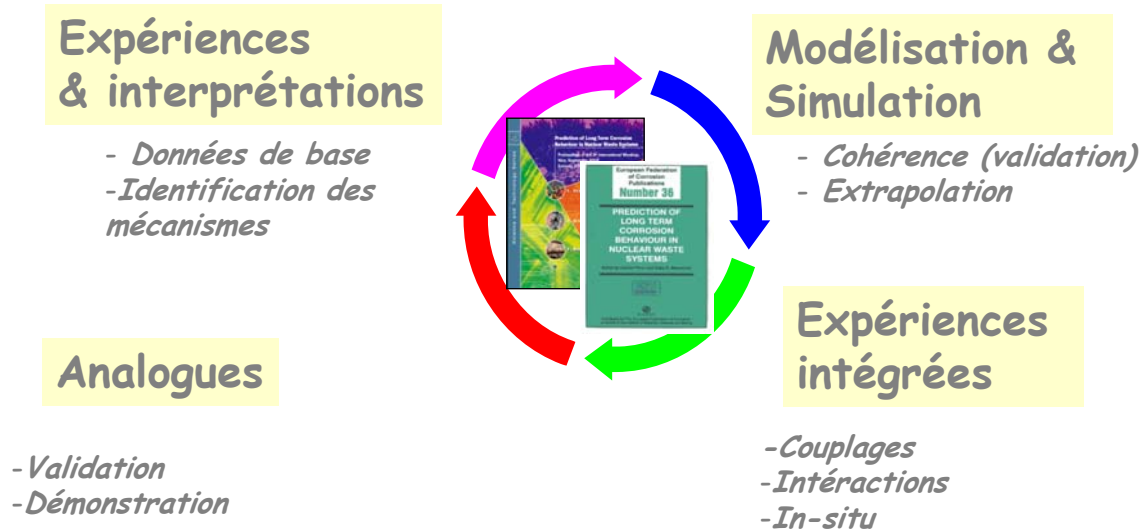
↪ C'est aussi un défi de communication : la fiabilité et la robustesse des prédictions de l'intégrité des conteneurs et surconteneurs sont capitales dans l'acceptation par le public des entreposages longue durée ou des stockages des HAVL et MAVL : comités locaux, commissions nationales, organismes internationaux (ECDE/AEN, AIEA, ...)

La radiolyse aqueuse (interaction eau-rayonnement)



↪ Est fonction de l'épaisseur du conteneur
↪ Avec les matériaux consommables, le surconteneur est assez épais pour s'affranchir de la radiolyse.

Prédire la corrosion sur des milliers d'années



| PAGE 49

Données de base & extrapolation

➤ Objectifs

- ✓ estimation des durées de vie
- ✓ démonstration de faisabilité
- ✓ confirmation des vitesses de corrosion et des modes de dégradation

➤ Données de base

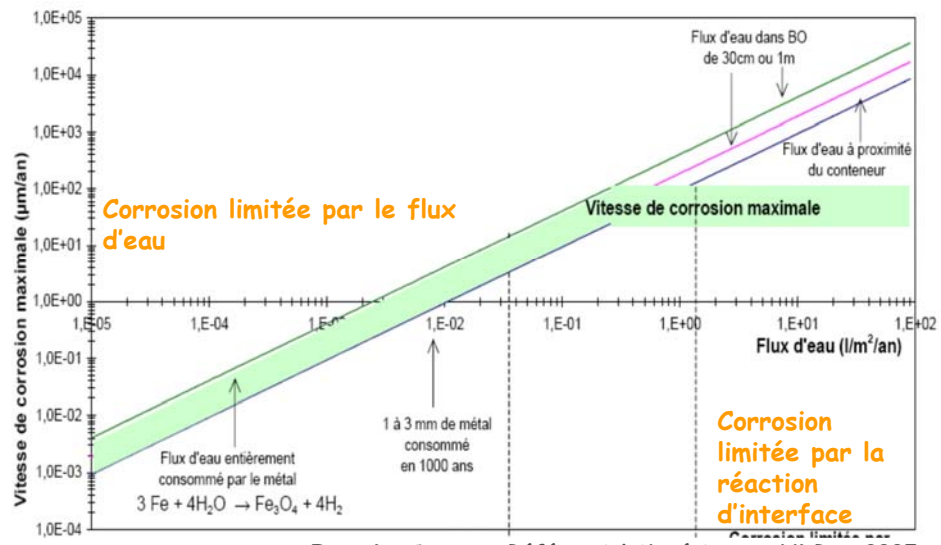
- ✓ essais d'immersion, mesures électrochimiques...
- ✓ influence de la température, du pH, de la chimie environnante ...

➤ Extrapolation

- ✓ compilation des résultats
- ✓ analyse statistique ou modèles semi-empiriques

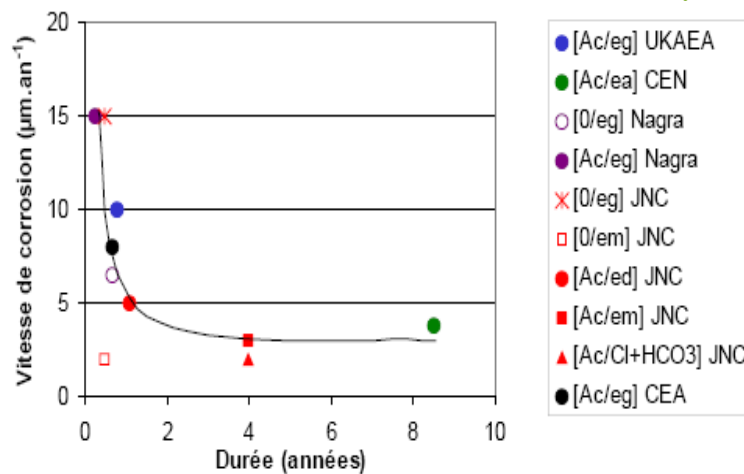
➤ Illustration : corrosion uniforme et localisée

| PAGE 50



Premiers calculs : corrosion uniforme et flux d'eau (milieu argileux)

Vitesse de corrosion en conditions représentatives

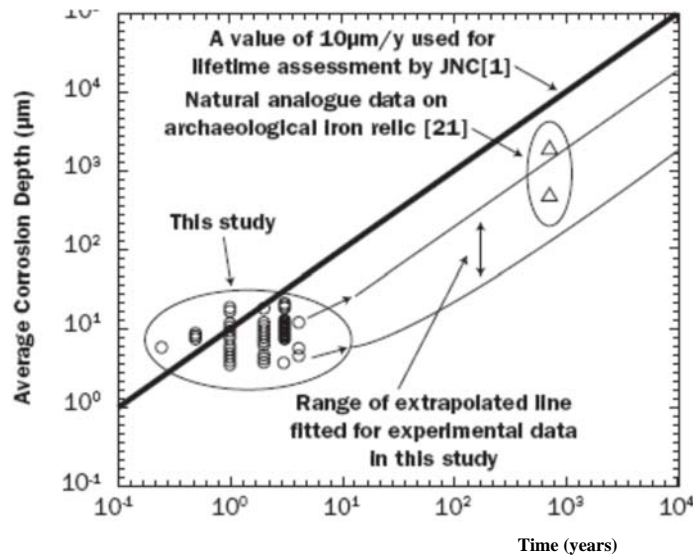


G : granite ; Ac : argile compacte ; 0 : immersion
ed : eau distillée ; eg : eau granitique ; em : eau de mer ; ea : eau argileuse

Données expérimentales des vitesses de corrosion de l'acier non allié en conditions anaérobies à 80°C-85°C avec des chimies aqueuses variées

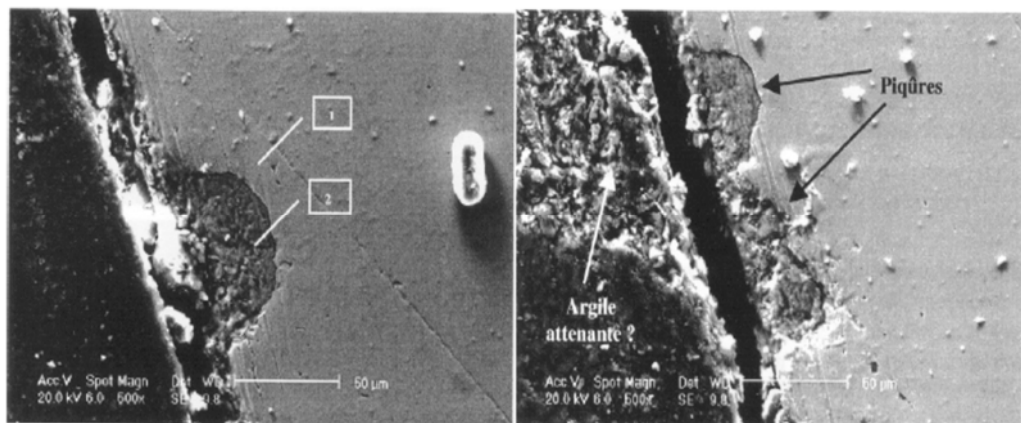
Corrosion uniforme

Données expérimentales obtenues avec de l'acier non allié en contact avec de la bentonite en conditions anoxiques comparées aux valeurs retenues pour la conception de l'installation et à celles données par des analogues archéologiques



From Taniguchia & col., Nice workshop, 2004

Corrosion localisée



CEA results, Référentiel Matériaux, ANDRA, 2005

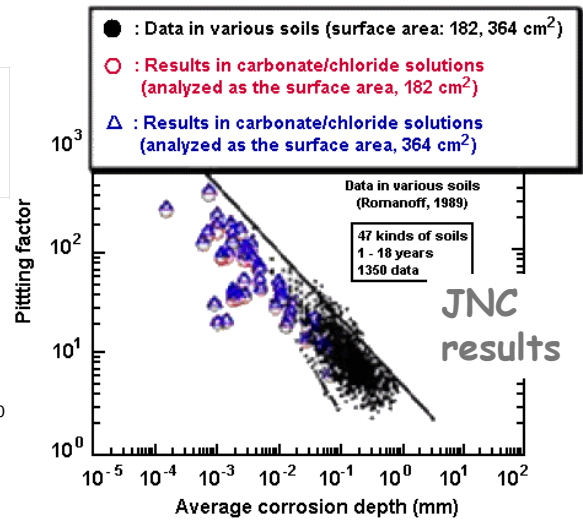
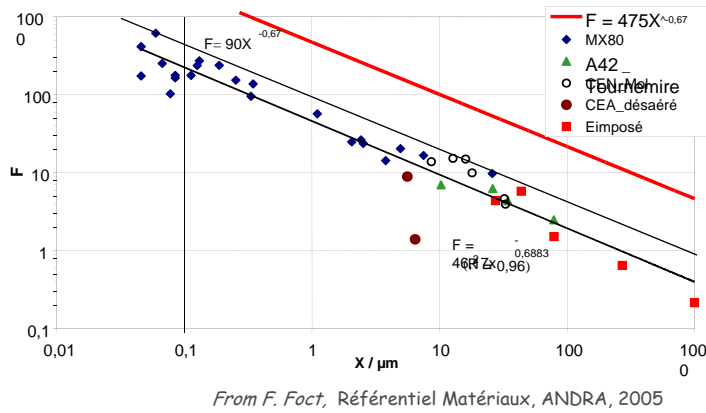
Corrosion localisée observée sur de l'acier au carbone après 8 mois en argile saturée

$$F = \text{facteur de piqûration} = D/X$$

D = profondeur maxi de la piqûre à t

X = épaisseur moyenne corrodée à t

Corrosion localisée



Diminution de la profondeur des piquêtes lorsque l'épaisseur moyenne corrodée augmente

| PAGE 55

Modélisation

- Modèles (semi-)empirique
 - ✓ données expérimentales ou retour d'expérience
 - ✓ utile et utilisé pour obtenir des estimations initiales (données de base et extrapolation)
 - ✓ fiabilité & robustesse difficile à démontrer

- Modèles mécanistes
 - ✓ basés sur les lois de la chimie ou de la physique
 - ✓ quel phénomène / étape inclure
 - ✓ amélioration constante liée à l'évolution des connaissances

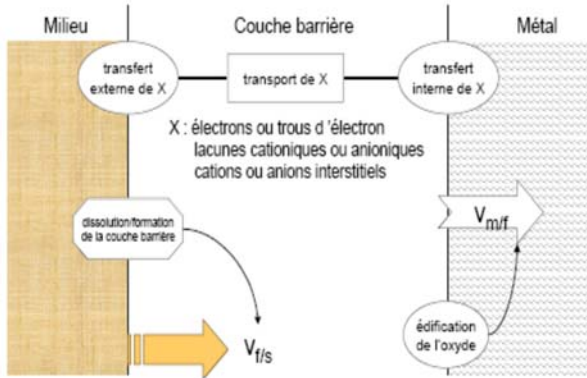
- ↪ Démarches complémentaires plus qu'opposées

- ↪ La validation des modèles est une nécessité:
analogues archéologiques

| PAGE 56

Extension du "Point Defect Model" : "Poison Diffusion Model"

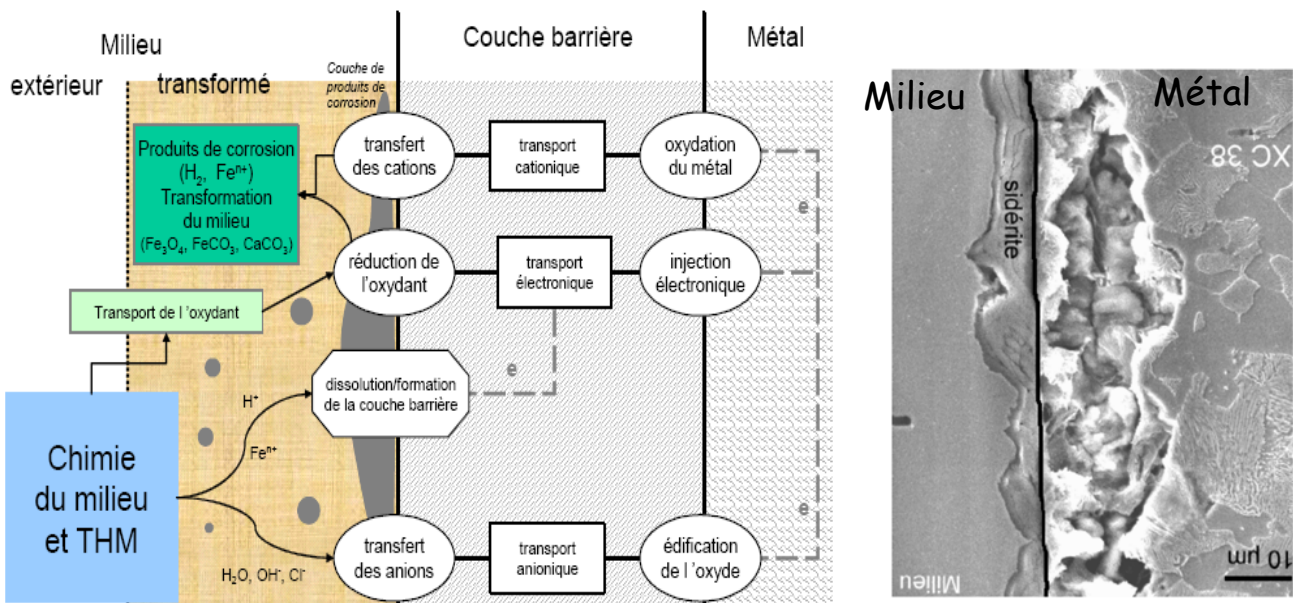
- ✓ Le "point defect model" principalement utilisé pour décrire les couches passives
- ✓ "Poisson diffusion model" pour la couche barrière de l'acier non allié en milieu argileux



Modélisation mécaniste de la corrosion d'un conteneur : description de la couche barrière

D'après C. Bataillon & al., Cadarache Workshop 2001

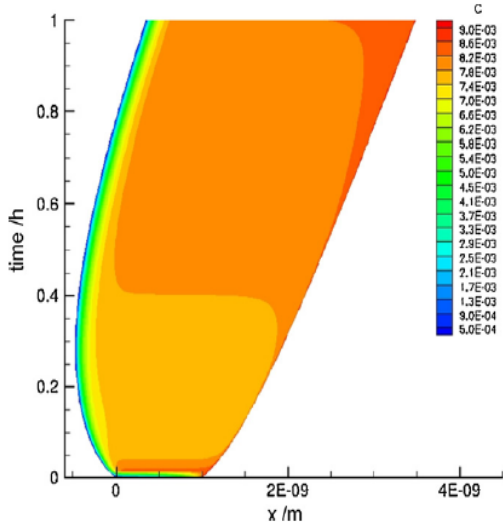
Description générale du phénomène de corrosion de l'acier non allié dans l'argile



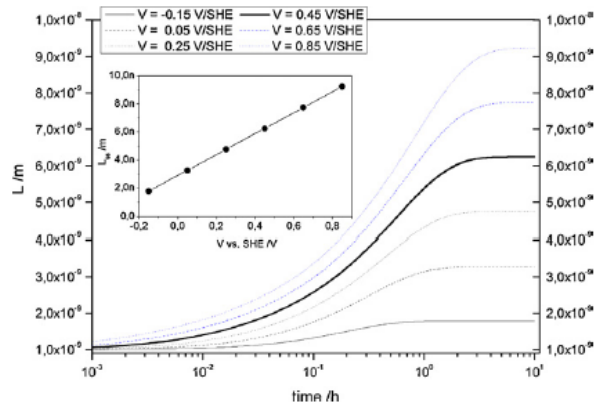
From C. Bataillon & al., Référentiel Matériaux, ANDRA, 2005

⇒ Exemples de résultats :

Evolution temporelle des interfaces internes et externes



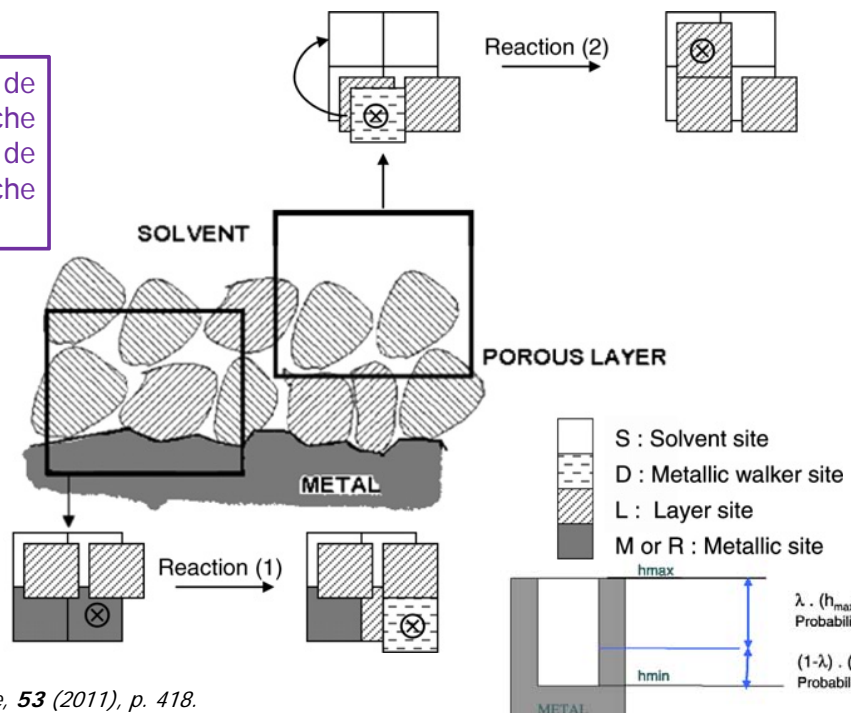
Evolution temporelle de l'épaisseur d'oxyde pour différents potentiels appliqués



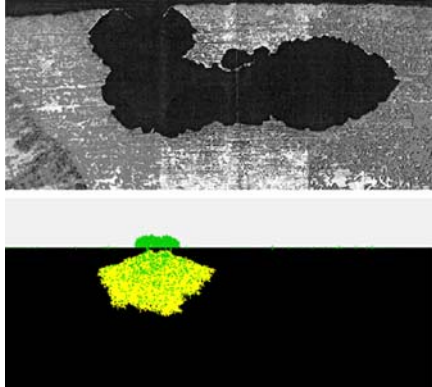
Modèles stochastiques ou probabilistes: probabilité d'évènements liés aux mécanismes de corrosion

- Représentation simple de formation de la couche d'oxyde (réaction 1) et de dissolution de cette couche d'oxyde (réaction 2)

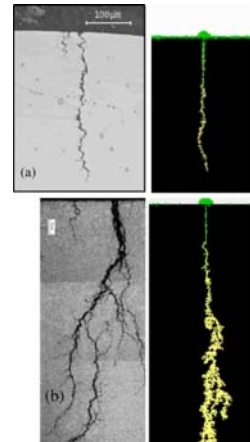
Automates cellulaires



Evolution morphologique

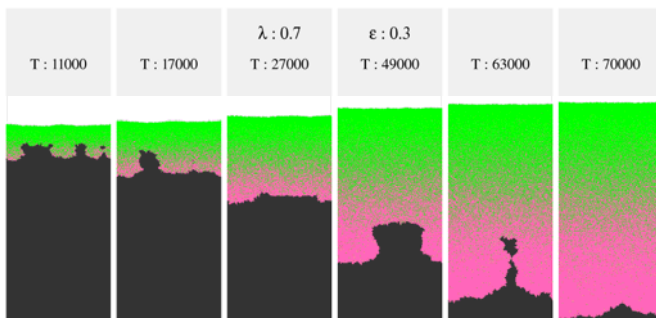
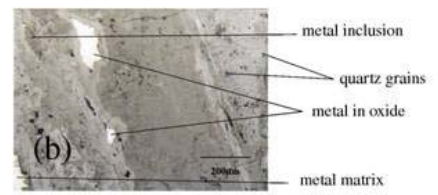


- Piqure occluse d'un acier inoxydable exposé à de l'eau de rivière stagnante (corrosion induite par les espèces microbiennes)
 $\lambda = 0,3$ et $\varepsilon = 0,005$



- Fissures de l'alliage 600 : (a) en eau secondaire et (b) en eau contenant du plomb.
(a) $\lambda = 0,99$ et $\varepsilon = 0,01$
(b) $\lambda = 0,978$ et $\varepsilon = 0,001$

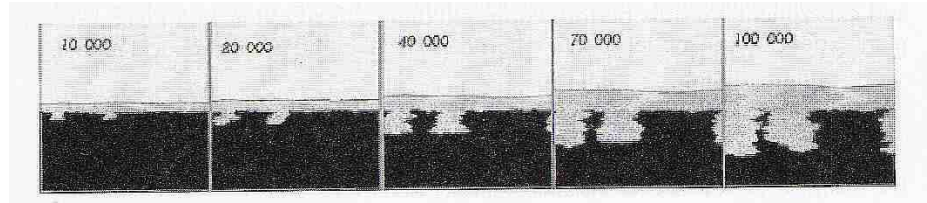
Transversal section of a corrosion layer on an archaeological analogue showing metal islands.



Higher probability and Flat corrosion front

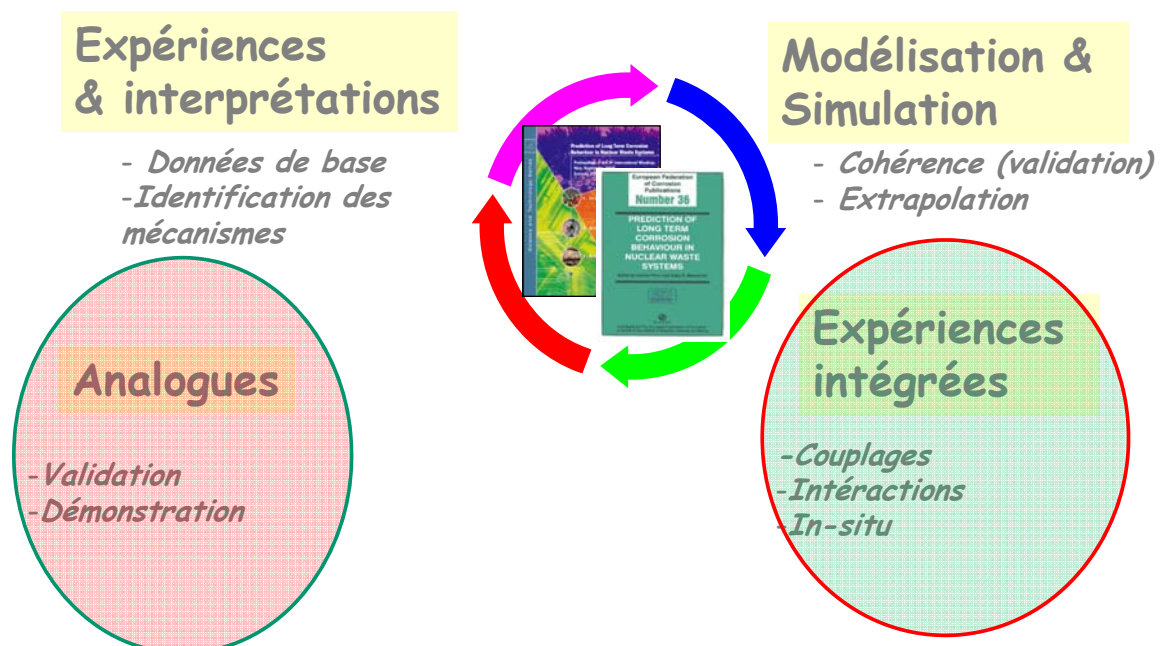
→ **generalized corrosion**

But ↓ probability induces roughening and production of islands



- Le développement de ces modèles est loin d'être achevé et passe par une meilleure connaissance des mécanismes de base des phénomènes de corrosion
- les approches stochastiques et semi-empiriques sont à coupler aux modèles mécanistes pour une meilleure prédiction du comportement des matériaux

Prédire la corrosion sur des milliers d'années



Exposition six en en laboratoire souterrain dans de la bentonite - Espagne



<0,1 $\mu\text{m}/\text{an}$ sur l'acier inoxydable et le titane
0.1 $\mu\text{m}/\text{an}$ sur les aciers doux
0.7-0.8 $\mu\text{m}/\text{an}$ sur les cuivreux

Mais sur un capteur

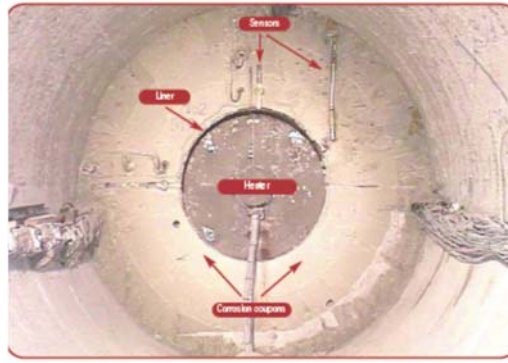


Fig. 4 Sensor in block of bentonite

V. Madina & Co., Corrosion of several components of the *in situ* test performed in a deep geological granite disposal site, Proceedings of the Second International workshop, Nice, 2004 - published by ANDRA (ISBN 2-95101108-6-9, p.61)

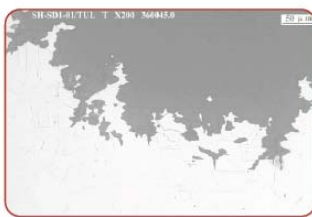


Fig. 7 Transversal section of sensor

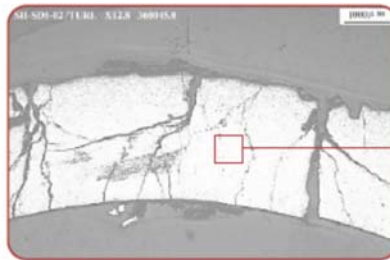


Fig. 8 SCC in transversal section of sensor

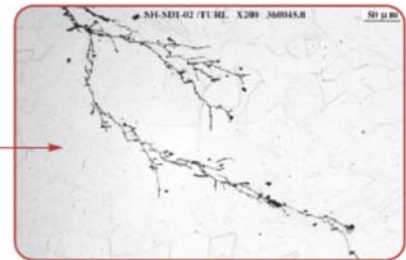


Fig. 9 Detail of Fig. 8

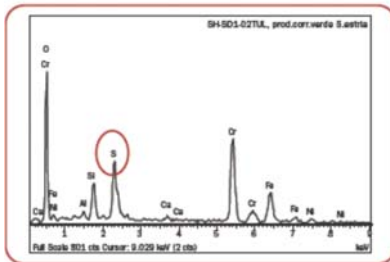


Fig. 6 EDS spectrum of corrosion products on sensor

Microbe group	c.f.u./g count of sample	
	Bentonite ref. "Sensors"	Bentonite ref. "coupons"
Anaerobic bacteria	0	0
Aerobic bacteria	4.23 x 10 ⁶ (*)	0
Sulphate-reducing bacteria (SRB)	3.77 x 10 ⁶	0
Iron-oxidizing bacteria	0	0
Sulphur-oxidizing bacteria	0	0

Table-1 Microbiological characterization of two samples of bentonite
(*) The whole count consisted of fungi. c.f.u.: Colony forming unit.

Corrosion liée à de l'argile mal tassée et à la présence de bactéries sulfato-réductrices

Comme en eau d emer, la présence simultanée de zone aérées et désaérées avec des sulfures sont les pires conditions pour un alliage

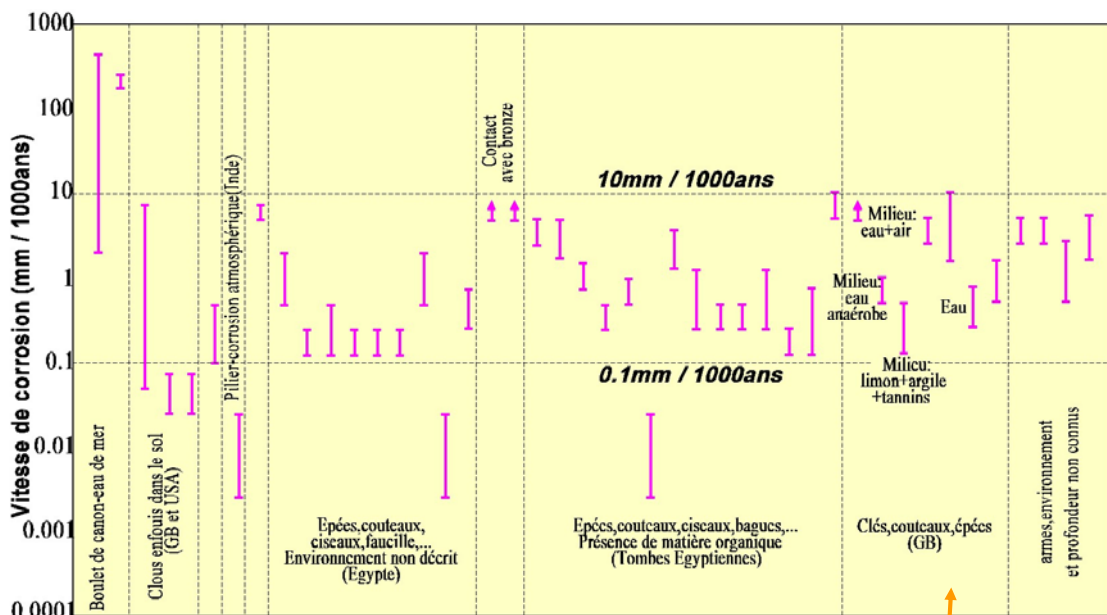
V. Madina & Co., Corrosion of several components of the *in situ* test performed in a deep geological granite disposal site, Proceedings of the Second International workshop, Nice, 2004 - published by ANDRA (ISBN 2-95101108-6-9), p.61



- Utilisation / utilité des analogues
 - ✓ démonstration
 - ✓ données
- Faire attention
 - ✓ de nombreux objets ont complètement disparu
 - ✓ différence entre les matériaux anciens et nouveaux
 - ✓ connaissance limitée des conditions d'exposition et de leur évolution

Clou romain découvert près du mur d'Adrien (1900 ans, 35 cm long), d'après Miller W & Co. 1994

Vitesses de corrosion

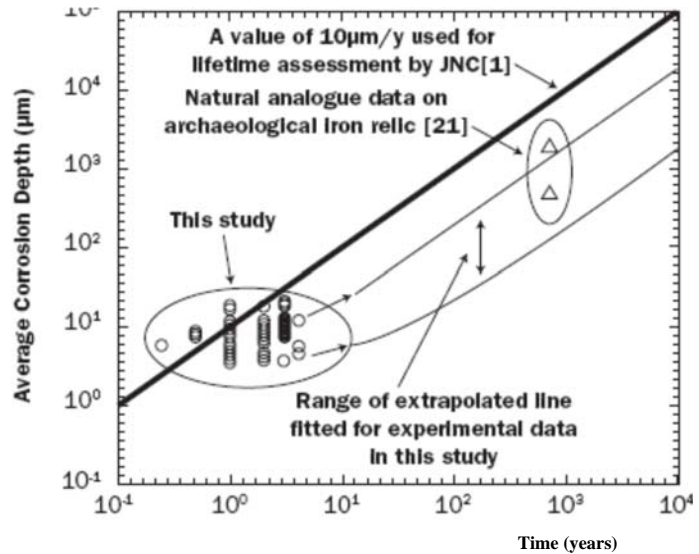


D'après David, Cadarache w., 2001

Epées, couteaux, ciseaux de l'Égypte ancienne

UK (période romaine)

Données expérimentales obtenues avec de l'acier non allié en contact avec de la bentonite en conditions anoxiques comparées aux valeurs retenues pour la conception de l'installation et à celles données par des analogues archéologiques

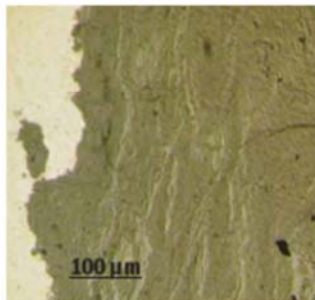


D'après Taniguchia & col., Nice workshop, 2004

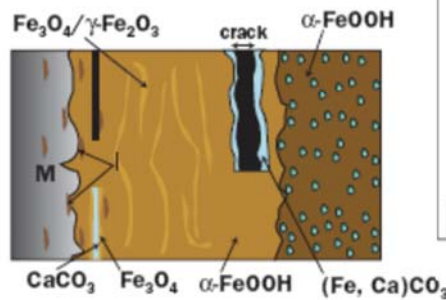
De la couche de produits de corrosion aux mécanismes de corrosion

Facies observés sur des fers anciens (12ième -13ième siècle)

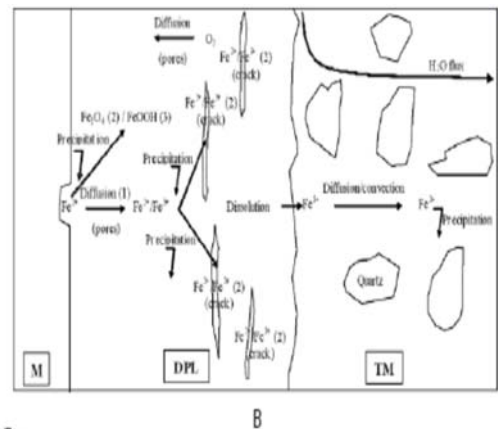
D'après D. Neff & al, Nice Workshop 2004 (p. 103)



A Vue globale de la couche de produits de corrosion



B Schéma synthétique de la morphologie et de la composition des produits de corrosion observés



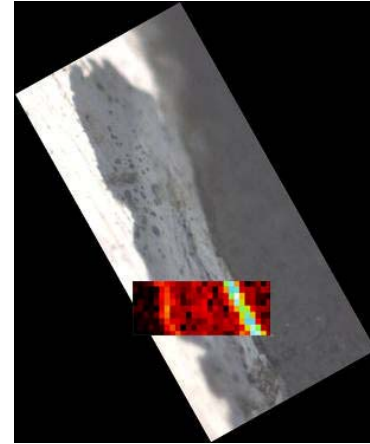
Mécanismes de corrosion de fers anciens dans des sols aérés à pH 8 (DPL = Dense corrosion Product Layer - TM = Transformed Media)

Localisation de la réaction cathodique avec de l'oxygène 18

Emilen Bugar & Al..



Couche isolante électriquement :
interface métal/couche

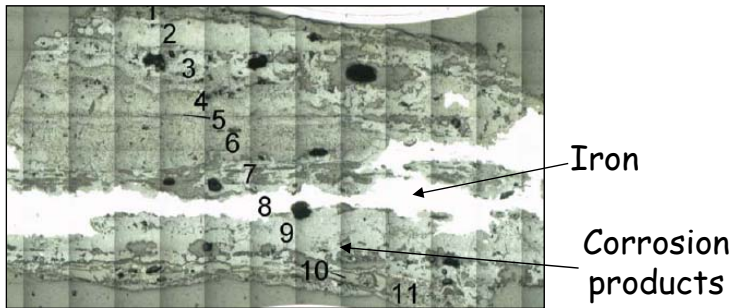


Couche conductrice :
interface externe

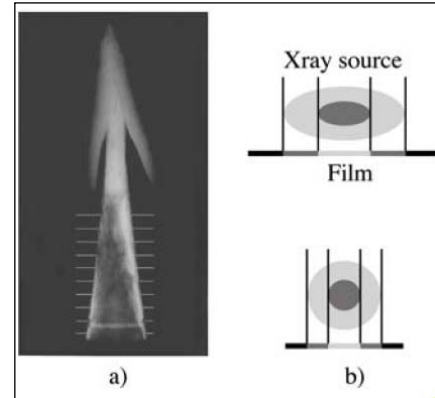
- Utilisation des analogues
 - ✓ Faisabilité / Communication
 - ✓ Fournir une base de données / Technologique
 - ✓ Contribuer à déterminer les mécanismes de corrosion / Scientifique («école française» pour les matériaux métalliques)

- Attention aux écueils
 - ✓ Beaucoup de matériaux ont été totalement corrodés
 - ✓ Diversité des résultats

Site de Nydam (Danemark)
conditions anoxiques avec des sulfures et des BSR



H. Matthiesen, Proceedings of the Second International workshop, Nice, 2004 - published by ANDRA (ISBN 2-95101108-6-9, p.114)

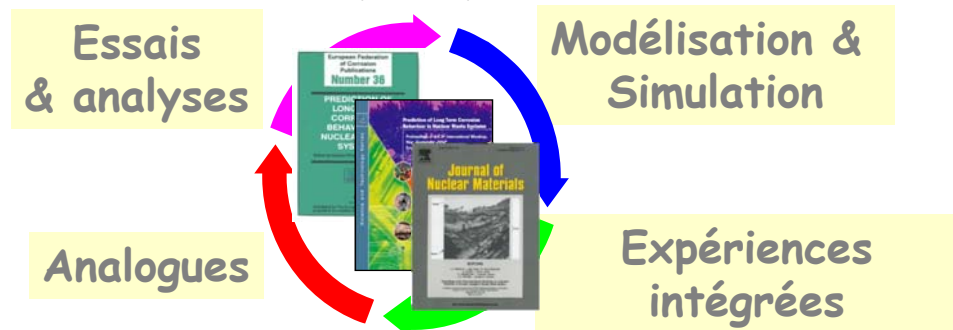


	Min.	Max.	Mean	95% CI of Mean	n
pH	5.99	7.02	6.50	6.47 to 6.54	140
Sulphate (mg SO ₄ /L)	<10	200	21	16 to 27	101
Sulphide (mg S(-II)/L)	<0.03	2.22	0.18	0.12 to 0.23	116

Measurements on 151 lances have demonstrated corrosion depths as low as 50 μm (average of 20 measurements on a lance). With 1700 years of age this corresponds to an average corrosion rate of 0.03 μm/year (or even lower,

Vitesses de corrosion uniforme très faibles

Le comportement à long terme des matériaux
résumé & perspectives



- Communication
- Technologique
- Scientifique

Complémentarité
Ecueils
Evolution du champ proche

sur la tenue des matériaux métalliques en conditions d'enreposage ou de stockage des déchets nucléaires

Internet :

site web de l'ANDRA

site web du CEA

mais aussi ceux de l'ONDRAF (Belgique), Yucca Mountain ou DOE ou encore NRC (US), ...

Les actes des workshops sur le sujet

