

Corrosion issues in nuclear waste storages and disposals D. Feron

▶ To cite this version:

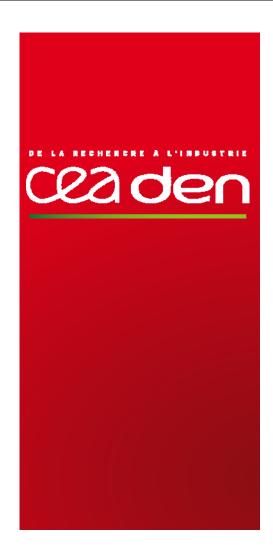
D. Feron. Corrosion issues in nuclear waste storages and disposals. Master. Lyon, France. 2015. hal-02445712

HAL Id: hal-02445712 https://cea.hal.science/hal-02445712

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

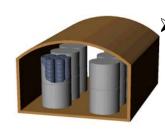
Commissariat à l'Energie Atomique, Direction de l'Energie Nucléaire Département de Physico-Chimie, Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement CEA-Saclay, France

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

Novembre 2015



SOMMAIRE



> Notions de corrosion

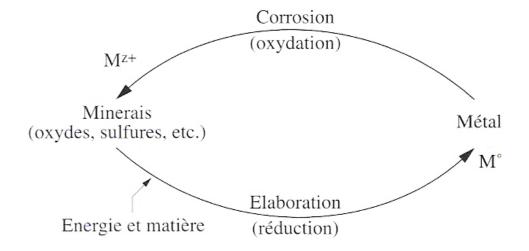
- > Pourquoi ?
- Norme ISO 8044
- > Types de corrosion /mécanismes
- > Prédiction long terme
 - > Contexte
 - > Modélisation
 - > Analogues





Pourquoi la corrosion?

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

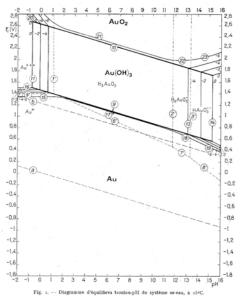


| PAGE 3

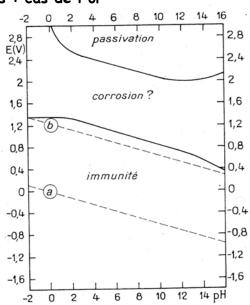


Diagramme thermodynamique de stabilité Diagramme potentiel - pH ("de Pourbaix")

Métaux nobles : cas de l'or



a) lignes d'équisolubilité



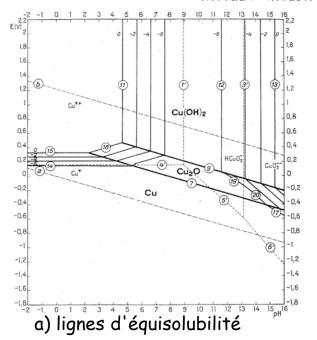
b) corrosion, passivité, immunité

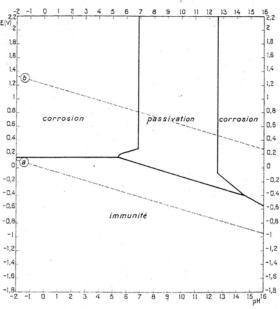
PAGE 4



Diagramme thermodynamique de stabilité Diagramme potentiel - pH ("de Pourbaix")

Métaux "industriels" : cas du cuivre



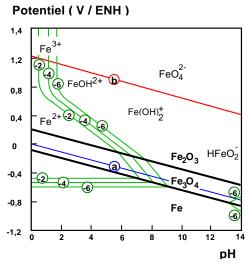


b) corrosion, passivité, immunité

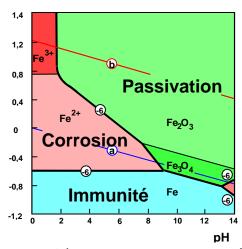


Diagramme thermodynamique de stabilité Diagramme potentiel - pH ("de Pourbaix")

Métaux "industriels" : cas du fer Potentiel (V / ENH)



a) lignes d'équisolubilité



b) corrosion, passivité, immunité



Attention Thermodynamique # cinétique

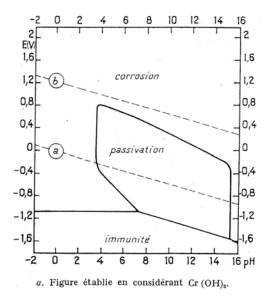


Diagramme de Pourbaix du chrome

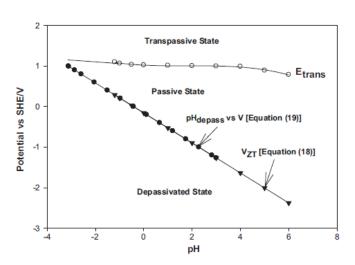


Fig. 9. Primitive Kinetic Stability Diagram (KSD) for Alloy X in 6.256 m NaCl at 50 °C.

Diagramme de stabilité dynamique (couche passive oxyde de chrome)

| PAGE 7



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."



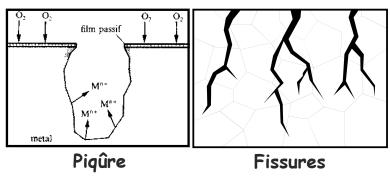
CORROSION UNIFORME

"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."

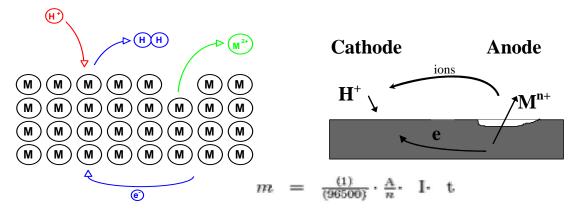


| PAGE 9



Corrosion Electrochimique

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

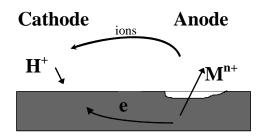


- m: masse (g)
- A : masse molaire du métal
- n : valence (exemple : 3 pour l'aluminium)
- I : intensité électrique (A)
- t : temps (s)



Corrosion Electrochimique

"Réaction anodique : réaction d'électrode équivalant 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

Fe ->
$$Fe^{2+} + 2e^{-}$$

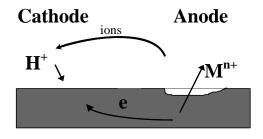
$$Fe -> Fe^{3+} + 3e^{-}$$

⊥ PAGE 11



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

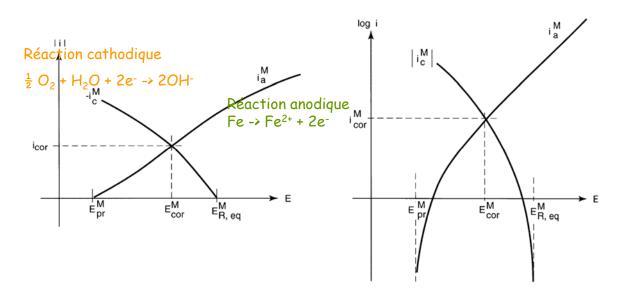
$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

Réactions cathodiques en milieu aqueux:

2 H⁺ + 2e⁻
$$\rightarrow$$
 H₂ (solutions acides - rapide)
O₂+ H₂O + 4e⁻ \rightarrow 4 OH⁻
2 H₂O + 2e⁻ \rightarrow H₂ + 2OH⁻ (sans O₂ - lente)



Représentation schématique et électrochimique d'un système de corrosion



Très utile pour des raisonnements qualitatifs

PAGE 13



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 inoxydables)

Diagrammes de Pourbaix (E-pH)

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

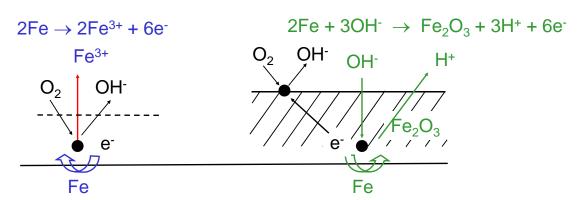


Passivation

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

Note : une passivation incomplète peut conduire à une corrosion localisée

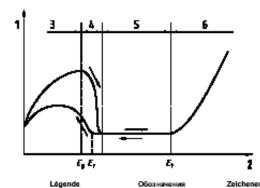
Couche de passivation - couche passive : couche fine, adhérente et protectrice formée à la surface d'un métal par réaction entre le métal et le milieu environnant"



| PAGE 15



Comportement électrochimique d'un alliage passivable



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

5 Passive state 6 Transpassive state

Anodic current density Electrode potential Active state Transition range

1 Densité de courant

anodique 2 Potentiel d'électrode

3 État actif

4 Domaine de transition 5 État passif 6 État transpassif

1 Плотность анодного

тока 2 Электрорный

потенциял 3 Активное состояние 4 Переходный интереал 5 Паксивное

состояние

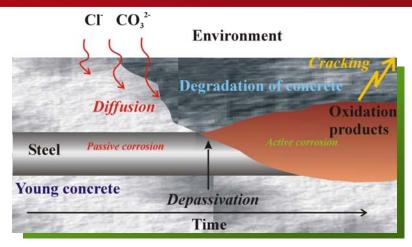
Zeichenerklärung

- 1 Anodische
- Stromdichte 2 Elektrodenpotential
- Aktiver Zustand
- 4 Übergangsbereich 5 Passiver Zustand 6 Transpassiver Zustand

NOTE Ep, passivation potential; Ei, reactivation potential; Ei, transpassivation potential.



Importance de la passivité dans les bétons armés



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) entraine ,la fissuration du béton



| PAGE 17



Corrosion - types

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 bimetalliques, 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 (O₂ dissous)

Effet de pile galvanique

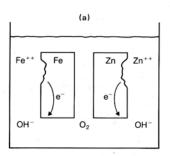
- accélère la corrosion du matériau le moins noble
- diminue la corrosion du matériau le plus noble

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



Corrosion par couplage galvanique - Mécanisme



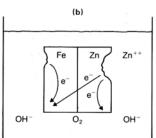
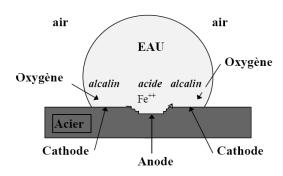


Fig. 6.6: Corrosion galvanique fer-zinc.

- 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.





| PAGE 19

0 +0,2

PAGE 20



Corrosion - types

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)

Ni-Cr-Mo-Cu-Si atliage 8 | n Ni-Fe-Cr atliage 825 | Acier inoxydable 20 cot/d 6 forgó | Aciers inoxydables type 316, 317 | Aliage Ni-Cu 400, K-500 | Aciers inoxydables type 302,304,321,347 | Argent | Nickiel 200 | Bronze Ag | Aliage Ni-Cr 600 | Bronze Ag | Aliage Ni-Cr 600 | Bronze Ag | Aliage Ni-Cr 600 | Bronze Ni-Al | Cu-Ni 70-30 | Plomb | Acier inóxydable 430 | Cu-Ni 80-20 | Cu-Ni 20-10 | Ni-Ag | Aciers inoxydables type 410, 416 | Bronze etain | Bronze etain | Bronze etain | Bronze silicium | Bronze silicium | Bronze silicium | Bronze silicium | Acier austénitique | Acier doux, fonte | Aliage atuminum | Allage atuminum | Allage atuminum |

m Magnésium

-1,6 -1,4 -1,2 -1,0 -0,8 -0,6 -0,4 -0,2



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.



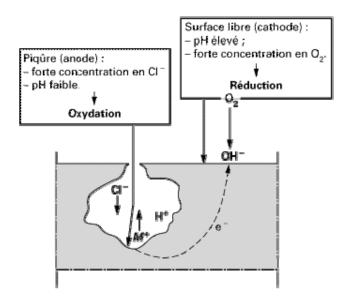
- métal passif : LA maladie des aciers inoxydables
- Conditions d'apparition : présence de chlorure (ou fluorure) dans le milieu avec de l'oxygène (ou espèce oxydante) dissous

| PAGE 21



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 pigûre :

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

Etape de propagation identique

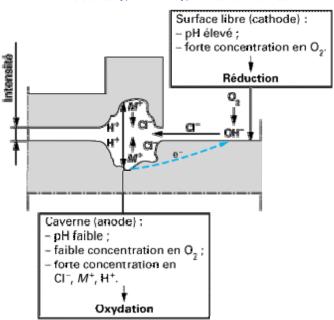
| PAGE 23



Corrosion - types

Corrosion caverneuse (corrosion par effet de crevasse)

Mécanisme en milieu chloruré

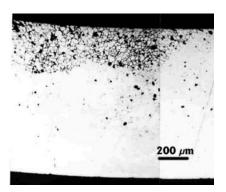


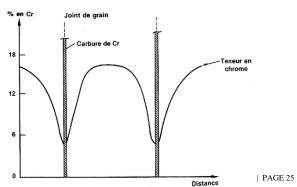


CORROSION INTERGANULAIRE

"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 : $M_{23}C_6$ ($Cr_{16}Fe_7C_6$)





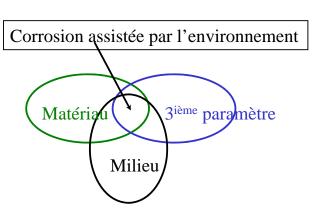


Corrosion = interactions matériau / milieu Attention au troisième paramètre

Contrainte = Corrosion Sous Contrainte (CSC)

Débit = Corrosion-érosion (FAC)

Bactéries = Biocorrosion (MIC)



Corrosion assistée par l'environnement

EAC: Environmental Assisted Corrosion/Cracking

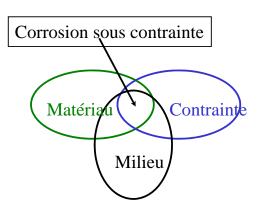


Corrosion sous contrainte

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



| PAGE 27

Ce2 den

Corrosion sous contrainte

Corrosion sous contrainte Matériau Contrainte

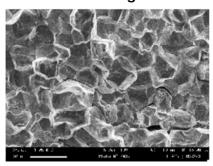
Milieu

alliage 600, soude tube GV SLB1

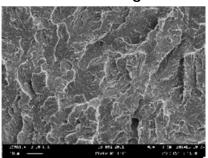


Diminution Rm, A% Rupture par propagation de fissure

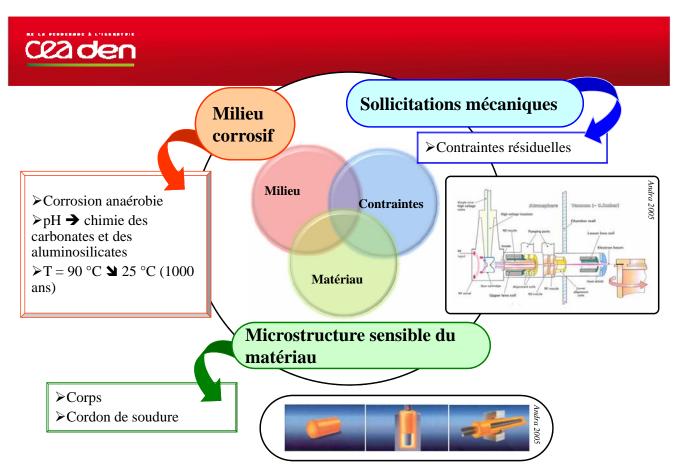
Fissuration intergranulaire



alliage 600, tube GV, milieu primaire Fissuration transgranulaire



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



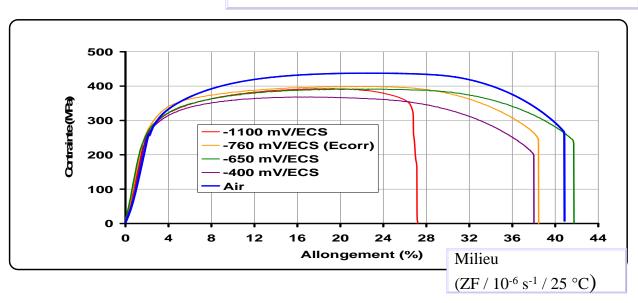
Corrosion sous contrainte dans les conditions du stockage?

Ce2 den

Perte de ductilité : courbes de traction.

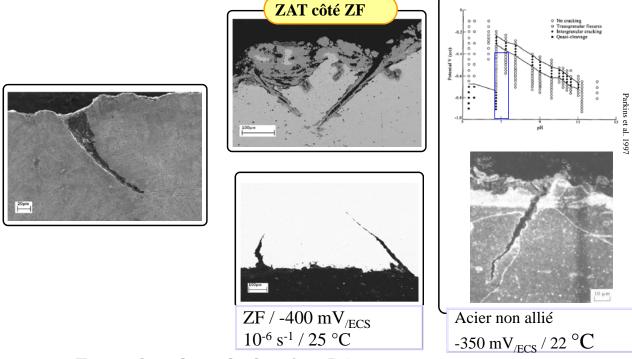
Observée après exposition au milieu.

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





Observations en milieu argileux à 90°C



Zone fondue de l'acier P265.

Comportement lié à la microstructure

Axe du cordon de soudure

MB

Biphasé ferrite / perlite
Perlite en bande

ZAT

Coalescence des bandes de perlite.

| PAGE 31



Corrosion microbienne (ISO 8044)

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

Corrosion bactérienne (ISO 8044)

Corrosion microbienne due à l'action de bactéries

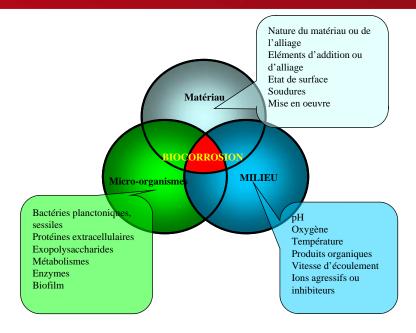
MIC (Microbially Induced or Influenced Corrosion), "CIM" (Corrosion induite ou influencée par les microorganismes)
Biocorrosion.

- √ 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

| PAGE 33

<u>Ceaden</u>

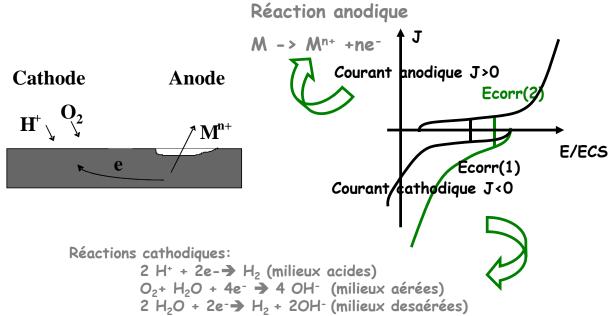
Analyse des phénomènes de biocorrosion



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



Nature électrochimique de la biocorrosion

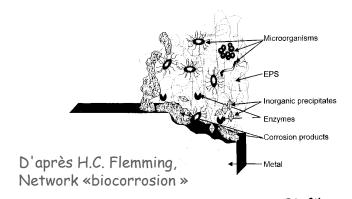


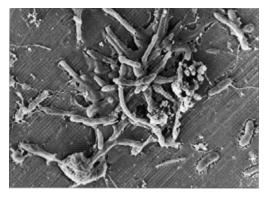
Les bactéries vont accélérer l'étape limitante, anodique ou cathodique

| PAGE 35



Biofilm & biocorrosion



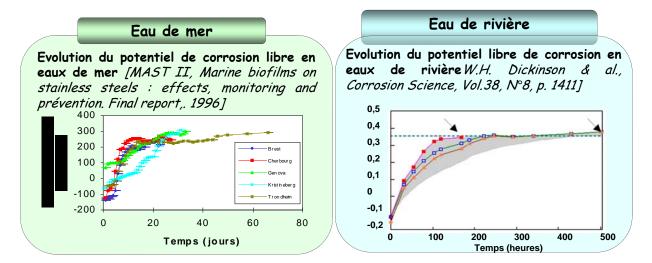


CEA, D. Féron

Biofilm
Interface entre le milieu et le matériau
Complexe
Hétérogène
Evolutif

Favorable aux corrosions localisées





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)

| PAGE 37



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 : <u>radiolyse</u> de l'eau

- Espèces oxydantes : OH¹, O₂¹⁻¹, H₂O₂, O₂
- Espèces réductrices : H', e-agu, H2



SOMMAIRE



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



L 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



Contexte

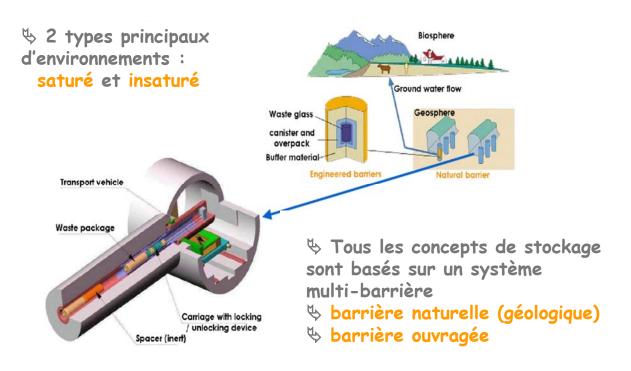
Résumé des différents concepts de stockage des déchets

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)	60
				copper (outer container)	50
France	ANDRA	clay, granite	<100	carbon steel	55
				(alternative: passive alloys)	-
Germany	DBE	salt	200	HLW: Cr-Ni steel	4-5
				spent fuel: carbon steel	425
				carbon steel plated with Ni-	3-4
				alloy (Hast. C-4) / Ti 99.8-Pd	
Japan	NUMO	granite	100	carbon steel	300
				(alternative: titanium)	-
Spain	ENRESA	clay, granite	100	carbon steel	100
Sweden	SKB	granite	<100	cast iron (inner container)	50
		_		copper (outer container)	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)	50
				Ni- alloy (alloy C-22) (outer container)	10
				Ti-grade 7 (drip shield)	20

| PAGE 41



Contexte



Ceaden

Contexte



- ♦ Deux grandes familles de matériaux métalliques pour le conteneur ou surconteneur :
- résistants à la corrosion
- consommables

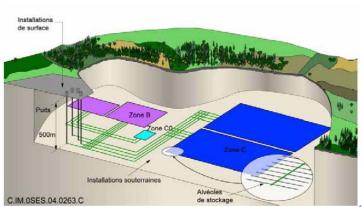
Illustration : Schéma d'un colis de stockage de déchets vitrifiés avec un surconteneur en acier non allié

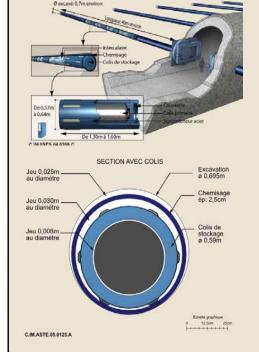
| PAGE 43

Ce2 den

Concept français (2006)

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

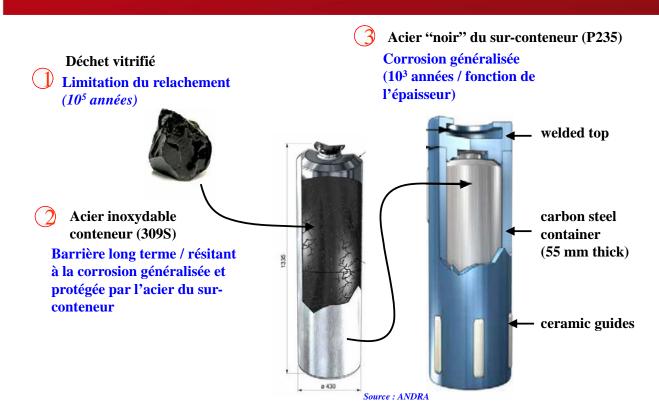




Source : ANDRA



Concept français (2006)



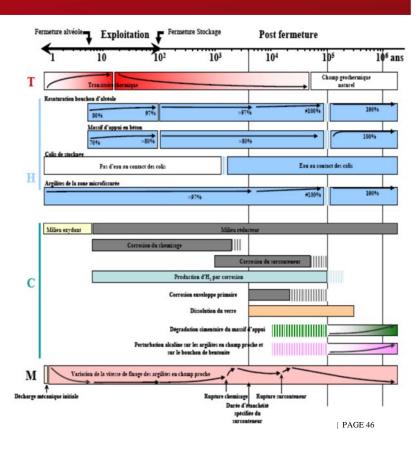
| PAGE 45

cea den

Contexte

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 annoxique 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'iun des défis scientifiques et techniques majeurs.

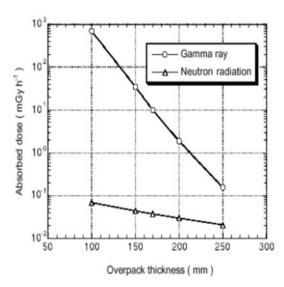
C'est aussi un défi de communication : la fiabilité et la robustesse des prédictions de l'intégrité des conteneurs et surconteneurs sont capitales dans l'acceptation par le public des entreposages longues durée ou des stockages des HAVL et MAVL : comités locaux, commissions nationales, organismes internationaux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

| PAGE 47



Contexte

La radiolyse aqueuse (interaction eau-rayonnement)



🖔 Est fonction de l'épaisseur du conteneur

Avec les matériaux consommables, le surconteneur est assez épais pour s'affrabchir de la radiolyse.



Prédire la corrosion sur des milliers d'années

Expériences & interprétations

- Données de base
- -Identification des mécanismes

Analogues

- Validation
- -Démonstration



Modélisation & Simulation

- Cohérence (validation)
- Extrapolation

Expériences intégrées

- -Couplages
- -Intéractions
- -In-situ

| 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

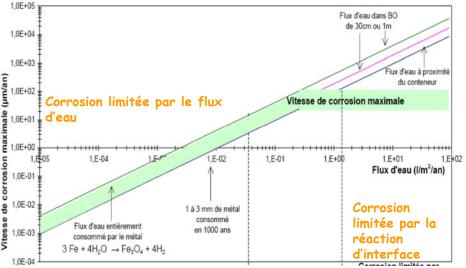
- v essais d'immersion, mesures électrochimiques...
- ✓ influence de la température, du pH, de la chimie environnante ...

> Extrapolation

- √ compilation des résultats
- ✓ analyse statistique ou modèles semi-empiriques
- > Illustration : corrosion uniforme et localisée



Données de base : flux d'eau



From D. Crusset, Référentiel Matériaux, ANDRA, 2005

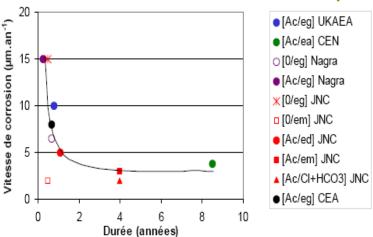
Premiers calculs : corrosion uniforme et flux d'eau (milieu argileux)

| PAGE 51



Données de base

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

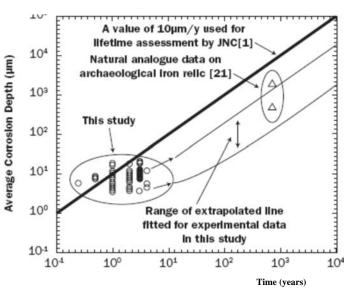
Données expérimentales des vitesses de corrosion de l'acier non allié en conditions anaérobies à $80^{\circ}C-85^{\circ}C$ avec des chimies aqueuses variées





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



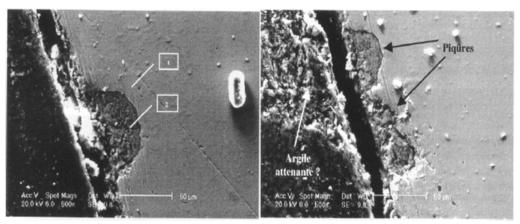
From Taniguchia & col., Nice workshop, 2004

| PAGE 53



Données expérimentales & extrapolation

Corrosion localisée



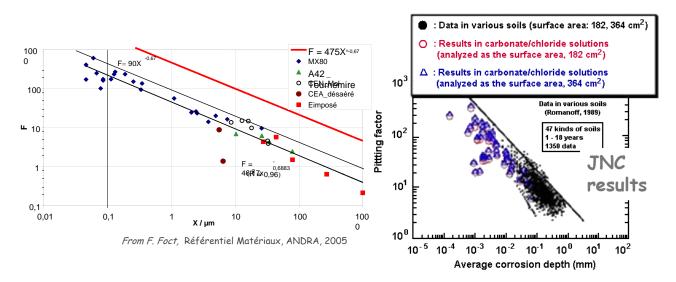
CEA results, Référentiel Matériaux, ANDRA, 2005

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

F = 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 piqures lorsque l'épaisseur moyenne corrodée augmente

PAGE 55



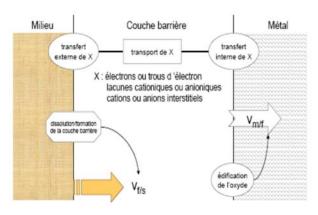
Modélisation

- > Modèles (semi-)empirique
 - √ données expérimentales ou retour d'expérience
 - v utile et utilisé pour obtenir des estimations initiales (données de base et extrapolation)
 - v 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



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

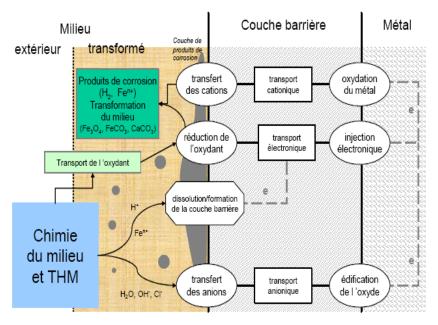
D'après C. Bataillon & al., Cadarache Workshop 2001

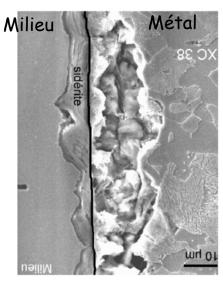
| PAGE 57



Modélisation

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 :

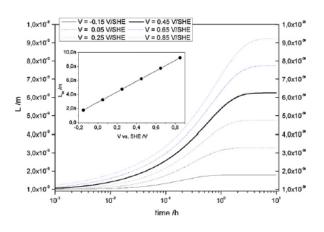
4E-09

1 0.8 - 0.8

2E-09 x /m

Evolution temporelle des

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

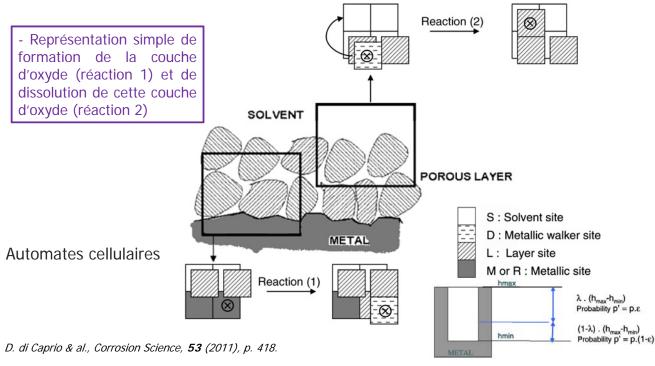


| PAGE 59

cea den

0

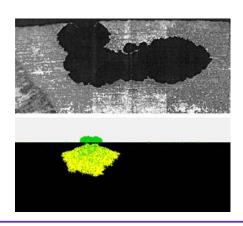
Modèles stochastiques ou probabilistes: probabilité d'évènements liés aux mécanismes de corrosion





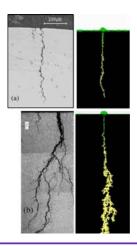
Modélisation par automates cellulaires

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 $\epsilon = 0.005$



- Fissures de l'alliage 600 : (a) en eau secondaire et (b) en eau contenant du plomb.

(a) $\lambda = 0.99 \text{ et } \epsilon = 0.01$

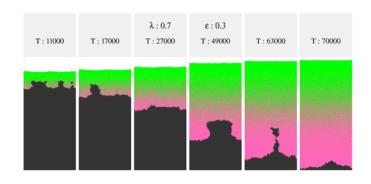
(b) $\lambda = 0.978 \text{ et } \epsilon = 0.001$

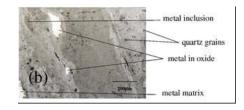
| PAGE 61



Comparison with experimental data

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





Higher probability and Flat corrosion front

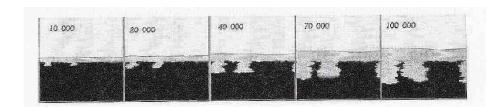
 \rightarrow generalized corrosion

But ↓ probability induces roughening and production of islands

PAGE 62



Modélisation - quelques commentaires



- >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

| PAGE 63



Prédire la corrosion sur des milliers d'années

Expériences & interprétations

- Données de base -Identification des mécanismes
- Analogues

 Validation
 Démonstration



Modélisation & Simulation

- Cohérence (validation)
- Extrapolation

Expériences intégrées

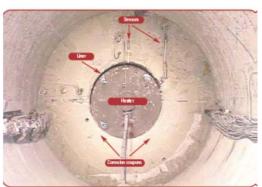
-Couplages -Intéractions In-situ



Expérience intégrée (bentonite)

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





<0,1 μ m/an sur l'acier inoxydable et le titane 0.1 μ m/an sur les aciers doux 0.7-0.8 μ m/an sur les cuivreux



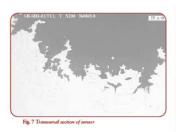
Mais sur un capteur

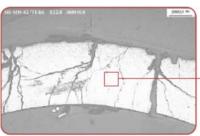
V. Madina & Co., Corrosion of several components of the *in situ* test performed in a deep geological granite disposal site, Proceedings of the Second International workshop, Nice, 2004 – published by ANDRA (ISBN 2-95101108-6-9, p.61)

PAGE 65

Ce2 den

Expérience intégrée (bentonite)







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

Table-1 Microbiological characterisation of two samples of bentonite (*) The whole count consisted of fungi. cf.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



Analogues archéologiques



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

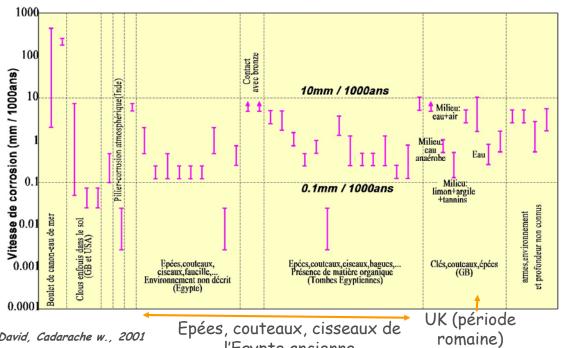
Clou romain découvert près du mur d'Adrien (1900 ans, 35 cm long), d'après Miller W &Co. 1994

| PAGE 67



Analogues archéologiques

Vitesses de corrosion



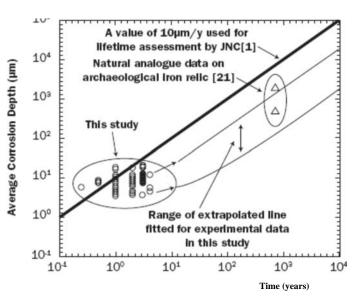
D'après David, Cadarache w., 2001

l'Egypte ancienne



Utilisation des analogues comme données expérimentales

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

| PAGE 69

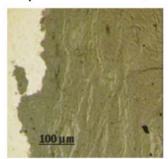


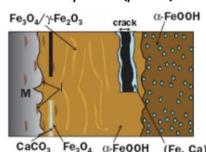
Utilisation des analogues pour déterminer les mécanismes de corrosion

De la couche de produits de corrosion aux mécanismes de corrosion

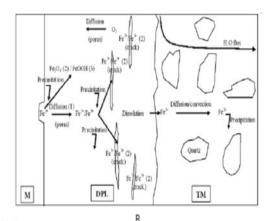
Facies observés sur des fers anciens (12ième -13ième siècle)

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





Vue globale de la Schéma synthétique de la couche de produits morphologie et de la de corrosion composition des produits de corrosion observés



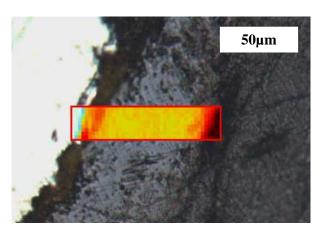
CaCO3 Fe3O4 0: FeOOH (Fe, Ca)CO3 Mécanismes de corrosion de fers anciens dans des sols aérés à pH 8 (DPL = Dense corrosion Product Layer - TM = Transformed Media)



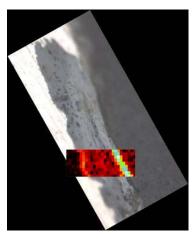


mécanismes de corrosion / reprise & traceurs

Localisation de la réaction cathodique avec de l'oxygène 18 *Emilen Buger & Al.*.



Couche isolante électriquement : interface métal/couche



Couche conductrice : interface externe

| PAGE 71

Cea den

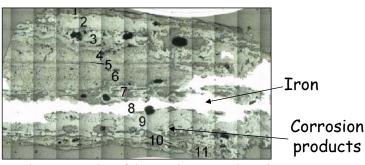
Analogues métalliques archéologiques

- > 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



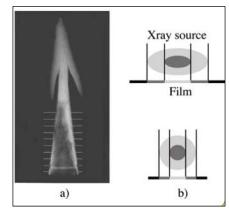
Biocorrosion & analogues archéologiques

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
pН	5.99	7.02	6.50	6.47 to 6.54	140
Sulphate (mg SO₄/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



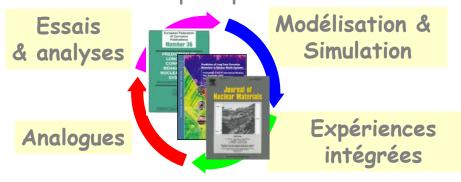
Measurements on 151 lances have demonstrated corrosion depths as low as 50 $\mu\,m$ (average of 20 measurements on a lance). With 1700 years of age this corresponds to an average corrosion rate of 0.03 $\mu\,m/year$ (or even lower,

Vitesses de corrosion uniforme très faibles

| PAGE 73



Le comportement à long terme des matériaux résumé & perspectives



- Communication
- Technologique
- Scientifique

Complémentarité Ecueils Evolution du champ proche



Pour plus d'informations

sur la tenue des matériaux métalliques en conditions



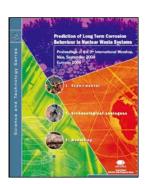
d'enreposage ou de stockage des déchets nucléaires

Internet: site web de l'ANDRA site web du CEA

mais aussi ceux de l'ONDRAF (Belgique), Yucca Moutain

ou DOE ou encore NRC (US), ...

Les actes des workshops sur le sujet









| PAGE 75