



HAL
open science

Etude de la fissuration assistée par l'environnement des aciers peu alliés en situation de stockage géologique des déchets radioactifs

Nicolas Bulidon

► **To cite this version:**

Nicolas Bulidon. Etude de la fissuration assistée par l'environnement des aciers peu alliés en situation de stockage géologique des déchets radioactifs. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEI046 . tel-02402858

HAL Id: tel-02402858

<https://theses.hal.science/tel-02402858v1>

Submitted on 10 Dec 2019

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.



INSA



Institut de la Corrosion
French Corrosion Institute

N°d'ordre NNT : **2019LYSEI046**

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° ED34

Ecole Doctorale matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

Soutenue publiquement le 15/07/2019, par :

Nicolas Bulidon

Ingénieur

**Etude de la fissuration assistée par
l'environnement des aciers peu alliés en
situation de stockage géologique des
déchets radioactifs**

Devant le jury composé de :

Nom, prénom grade/qualité établissement/entreprise

M. SABOT René	Docteur HDR – Université de La Rochelle	Rapporteur
M. WOLSKI Krzysztof	Professeur – Ecoles des Mines St. Etienne	Rapporteur
M. PLENNEVAUX Cécile	Docteur – Technip FMC Le Trait	Rapporteur
Mme. FREGONESE Marion	Professeur – INSA de Lyon	Directrice de thèse
M. NORMAND Bernard	Professeur – INSA de Lyon	Examineur
M. PEREZ Michel	Professeur – INSA de Lyon	Examineur
M. MENDIBIDE Christophe	Docteur – Institut de la Corrosion Fraisses	Invité
M. BUMBIELER Frédéric	Docteur – Andra Chatenay Malabry	Invité
Mme. DURET Claude	Docteur – EXACORR Genilac	Invitée
M. COMBRADE Pierre	Docteur – ACXCOR Le Bessat	Invité

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFa 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	<u>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> http://edeaa.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOU DOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	<u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon I Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon I Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</u> http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon I Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon I Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	<u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u> http://edinfo.maths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Luca ZAMBONI Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 zamboni@maths.univ-lyon1.fr
Matériaux	<u>MATÉRIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	<u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	<u>ScSo*</u> http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 veronique.cervantes@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Quand en 2015, il m'est proposé d'effectuer des travaux de recherches à l'INSA de Lyon avec pour objectif l'obtention d'un doctorat, l'enthousiasme a rapidement laissé la place aux inquiétudes devant la tâche à accomplir. Mener à bien ce travail n'aurait été possible sans l'aide précieuse de personnes que je souhaite remercier.

Je remercie tout d'abord ma directrice de thèse Madame Marion Frégonèse pour la confiance qu'elle m'a accordée, même dans les moments les plus difficiles. Sa disponibilité et son esprit de synthèse m'ont été d'une grande aide au moment de la rédaction de ce manuscrit.

J'adresse également mes remerciements à Madame Cécile Plennevaux, ingénieur de recherches chez Technip FMC (Le Trait), Messieurs René Sabot, enseignant chercheur au LASIE (La Rochelle) et Krzysztof Wolski professeur à l'École des Mines de Saint Etienne de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à Messieurs Bernard Normand, et Michel Perez, professeurs à l'INSA de Lyon d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je remercie l'ANDRA et Monsieur Didier Crusset pour m'avoir fait confiance en me proposant ce travail. Un grand merci à Madame Sophia Necib pour ses conseils et les excellentes relations entretenues au cours des différents projets. Sa joie de vivre et ses fous rires communicatifs resteront dans ma mémoire. Je remercie également Madame Valérie Deydier et Monsieur Frédéric Bumbieler d'avoir suivi cette thèse au travers des différentes réunions.

Je tiens à remercier l'Institut de la Corrosion, sous la direction de Monsieur Dominique Thierry, d'avoir permis la réalisation de cette thèse, ainsi que Monsieur Christophe Mendibide, responsable du site de St-Etienne, pour ses conseils et ses

encouragements. Un grand merci également à tout le personnel de l'Institut de la Corrosion qui a contribué, de près ou de loin à la réussite de cette thèse.

Je souhaite remercier particulièrement deux personnes essentielles durant ces années de travail. Tout d'abord Madame Claude Duret-Thual, directrice de CORREX lors de mon arrivée dans la société puis responsable du site de St-Etienne, qui a toujours été d'une aide précieuse de par ses conseils et sa pédagogie, sachant trouver les mots dans les bons moments comme dans les périodes plus difficiles. Ensuite je remercie chaleureusement Monsieur Pierre Combrade pour son partage d'expérience et pour ses nombreux questionnements qui font d'un petit diaporama, une discussion de plusieurs heures... Je mesure aujourd'hui la chance qui m'a été donnée de pouvoir travailler en collaboration avec ces deux personnages du monde de la corrosion.

Enfin, les derniers remerciements de cette liste (un peu répétitive) seront pour ma famille, mes parents et mon frère qui ont suivi de loin mon parcours récent mais sans qui je n'en serais pas là. Je remercie également Elodie qui partage ma vie depuis de nombreuses années et qui m'a supporté durant la rédaction de ce manuscrit.

Je terminerai ces remerciements par mon fils, qui venait de naître lors du démarrage de cette thèse, et qui a été une source de motivation permanente. « Je m'excuse, Nathaël, pour le temps que j'ai dû consacrer à ce travail mais j'espère que, plus tard, tu seras fier de ton papa... »

Sommaire

Chapitre I : Contexte et objectifs de l'étude	11
I.A. Contexte général.....	12
I.A.1. Le stockage en couche géologique profonde à l'international	12
I.A.2. Le stockage en couche géologique profonde en France	13
I.A.2.1. Types de déchets et stockage	13
I.A.2.2. Concept du stockage multi-barrières et son évolution	15
I.A.2.3. Evolution dans le temps des conditions d'environnement.....	18
I.B. Fissuration assistée par l'environnement (FAE)	21
I.B.1. Généralités et caractéristiques de la FAE.....	21
I.B.1.1. Amorçage de fissures	22
I.B.1.2. Propagation de fissures	23
I.B.1.3. Facteurs influents sur la fissuration	23
I.B.1.4. Les étapes de la CSC.....	26
I.B.2. Fissuration assistée par l'environnement en conditions de stockage géologique.....	27
I.C. Objectifs et démarche de l'étude	28
I.C.1. Essais technologiques dans l'argilite du Callovo-Oxfordien (résumé du chapitre II). 29	
I.C.2. Développements technologiques (résumé du chapitre III).....	30
I.C.3. Etude des couches de produits de corrosion et de leurs influences sur la CSC (résumé du chapitre IV).....	31
I.C.4. Corrosion et CSC au contact du MREA ou de ses simulants (chapitre V)	32
I.D. Résumé de mon parcours professionnel.....	34
I.D.1. Organisation des travaux de recherches	34
I.D.2. Compétences développées dans le cadre de la recherche.....	37
I.D.3. Liste des publications	38
I.E. Plan du manuscrit	40
Chapitre II : Essais technologiques dans l'argile du Callovo-Oxfordien (Cox).....	41
II.A. Matériaux étudiés	42

II.A.1.	Les aciers TMCP.....	43
II.A.2.	Les aciers ferrito-perlitiques avec structure en bande	45
II.A.3.	Les aciers ferrito-perlitiques à structure homogène.....	48
II.A.4.	L'acier F22	49
II.B.	Milieus étudiés.....	50
II.C.	Protocoles expérimentaux.....	51
II.C.1.	Mesure des vitesses de corrosion	52
II.C.2.	Protocole des essais d'amorçage en CSC.....	54
II.C.3.	Protocole des essais de propagation en CSC.....	56
II.D.	Résultats	58
II.D.1.	Données physico chimiques	59
II.D.1.1.	Evolution du pH.....	59
II.D.1.2.	Suivi bactériologique.....	62
II.D.2.	Vitesses de corrosion.....	64
II.D.3.	Amorçage de fissures	67
II.D.3.1.	Première série de matériaux (essais 1 du Tableau 12).....	67
II.D.3.2.	Matériaux intermédiaires (essais 2 à 4 du Tableau 12)	69
II.D.3.3.	Effet de l'activité bactérienne (essais 5 du Tableau 12)	72
II.D.3.4.	Matériaux optimisés (essais 6 à 13 du Tableau 12).....	75
II.D.4.	Propagation de fissures.....	82
II.E.	Synthèse	85
Chapitre III : Développements technologiques		87
III.A.	Multi-axialité des efforts	88
III.B.	Evolution de la mise en contrainte.....	90
III.B.1.	Analyse de la procédure initiale de mise en charge des éprouvettes de traction.....	90
III.B.2.	Amélioration de la procédure de mise en contrainte	91
III.C.	Suivi de fissures	93
III.D.	Bilan des développements expérimentaux.....	96

Chapitre IV : Etude des couches de produits de corrosion et de leurs influences sur la CSC	97
IV.A. Synthèse des travaux de la littérature concernant la corrosion dans le Callovo-Oxfordien ..	98
IV.A.1. Corrosion du fer en milieu aqueux	98
IV.A.1.1. Corrosion en milieu aéré.....	100
IV.A.1.2. Corrosion en milieu désaéré.....	101
IV.A.1.3. Bilan de la synthèse bibliographique	105
IV.A.2. Reproduction des couches de produits de corrosion en laboratoire	106
IV.A.2.1. Protocole expérimental	106
IV.A.2.2. Résultats et observations.....	109
IV.A.2.3. Evolution de la couche de produits de corrosion	115
IV.A.3. Bilan – Corrosion dans l’argile du Callovo-oxfordien	116
IV.B. Influence des couches sur le risque de fissuration par corrosion sous contrainte	117
IV.B.1.1. Méthode expérimentale.....	117
IV.B.1.2. Résultats et discussion.....	118
IV.C. Synthèse	121
Chapitre V : Corrosion et fissuration assistée par l’environnement en présence du MREA et de ses simulants.....	123
V.A. Corrosion en milieu cimentaire	124
V.A.1. Etat de l’art sur la corrosion dans les bétons	124
V.A.1.1. Définition des matériaux cimentaires.....	124
V.A.1.2. Couches passives et produits de corrosion dans les bétons classiques.....	128
V.A.1.3. La corrosion des bétons armés	130
V.A.1.4. Vitesses de corrosion.....	134
V.A.1.5. Bilan de l’état de l’art de la corrosion en milieu cimentaire	140
V.A.2. Résultats expérimentaux	141
V.A.2.1. Dans les bétons dits « bas pH ».....	141
V.A.2.2. Dans le MREA	143
V.A.3. Bilan – Corrosion en milieu cimentaire	150
V.B. Etude de la sensibilité à la FAE en milieu cimentaire	151

V.B.1.	Synthèse des travaux de la littérature	151
V.B.1.1.	Domaine α , bas potentiels, $\text{pH} < 8$	154
V.B.1.2.	Fissuration en milieu carbonaté - pH compris entre 8 et 10	158
V.B.1.3.	Milieu caustique - pH supérieur à 13.....	159
V.B.1.4.	Bilan de l'état de l'art de la FAE en milieu cimentaire	161
V.B.2.	Etude de la fissuration en présence de MREA	162
V.B.2.1.	Identification des domaines de potentiels critiques vis-à-vis de la CSC	163
V.B.2.2.	Essais de traction lente à potentiel imposé	165
V.B.2.3.	Etude de la propagation de fissure à potentiel imposé.....	170
V.B.2.4.	Essais d'amorçage - Immersion longue durée	173
V.C.	Synthèse	186
Chapitre VI : Conclusions et perspectives		189
Références bibliographiques		195

Chapitre I : Contexte et objectifs de l'étude

Un des plus grands problèmes auquel le monde est et sera confronté durant les prochaines années réside dans le dérèglement climatique et le réchauffement de la planète. Les effets fortement néfastes des émissions de gaz à effets de serre, provenant du recours aux énergies fossiles en particulier, sont de plus en plus marqués. De ce fait, le recours progressif à des énergies plus propres, telles que les énergies solaires ou éoliennes, est en cours de déploiement. Cependant leurs rendements et capacités restent pour le moment incompatibles avec les besoins énergétiques actuels. Dans ce contexte, de nombreux scénarios de mix énergétiques sont en cours de réflexion, parmi lesquels certains affectent à la filière nucléaire un rôle transitionnel important [1]. L'énergie nucléaire produit à l'heure actuelle 30 % de l'électricité de l'Union européenne au sein de laquelle la France dispose du plus important parc nucléaire avec 58 réacteurs implantés sur 19 sites qui lui assure environ les trois quarts de son électricité [2] mais qui génèrent également de grandes quantités de déchets radioactifs à stocker...

I.A. Contexte général

I.A.1. Le stockage en couche géologique profonde à l'international

La production de déchets radioactifs est principalement due aux activités de l'industrie électro-nucléaire représentant le volume le plus important de déchets, devant la recherche, l'armée et les industries non nucléaires : irradiation médicale, extraction minière, centrales à charbon, entres autres. Les déchets de haute activité (HA) sont essentiellement produits par l'industrie électro-nucléaire.

Le stockage en couche géologique profonde est aujourd'hui considéré par la plupart des pays concernés comme la solution de référence pour la gestion définitive des déchets de haute activité (HA) et de moyenne activité et à vie longue (MA-VL) [3]. Le sujet fait l'objet d'échanges réguliers au niveau international visant notamment à faire émerger des principes techniques communs et à organiser un partage d'expérience. Les pays disposant d'un parc électronucléaire important comptent parmi les plus actifs au niveau international. Les stratégies adoptées ainsi que le degré d'avancement des programmes en vue de l'ouverture d'un stockage en couche géologique profonde varient d'un pays à l'autre.

S'agissant des déchets HA, aucune installation de stockage en formation géologique profonde destinée à les accueillir n'a encore été mise en service. Toutefois, des projets avancés ont été conduits dans certains pays [3], parfois jusqu'au dépôt d'une demande de création d'une installation de stockage pour ces déchets (Finlande en 2012, Suède en 2011). Pour progresser dans leur projet de stockage en couche géologique, plusieurs pays ont décidé de la création de

laboratoires de recherche souterrains. Ceux-ci répondent en général à deux types de finalité : soit développer des connaissances et valider des méthodes et des technologies à portée relativement générale sur un type de roche donné, soit caractériser un site spécifique dans le but d'évaluer la faisabilité d'une installation de stockage.

I.A.2. Le stockage en couche géologique profonde en France

En France, l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) est chargée de la gestion à long terme des déchets radioactifs. Dans ce cadre, l'Andra doit trouver, mettre en œuvre et garantir des solutions de gestion sûres pour l'ensemble des déchets radioactifs français afin de protéger les générations présentes et futures du risque que présentent ces déchets.

I.A.2.1. Types de déchets et stockage

La gestion de ces différents types de déchets repose sur leurs caractéristiques propres : niveau d'activité et période de décroissance. L'objectif visé est d'isoler les déchets de la biosphère jusqu'à ce que la radioactivité résiduelle soit inoffensive. Des modes de gestion différenciés (stockage en subsurface, entreposage, stockage profond, etc.) sont utilisés selon les différents types de déchets (Tableau 1). Les concepts de stockage, adaptés à chaque type de déchets, doivent ainsi isoler les matières radioactives de l'environnement pendant le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité contenue.

Tableau 1 – Mode de gestion des déchets radioactifs en fonction de leurs niveaux de radioactivité (CIRES : centre industriel de regroupage, d'entreposage et de stockage, CIGEO : centre industriel de stockage géologique, CSM : centre de stockage de la Manche et CSA : centre de stockage de l'Aube) [4]

Période Activité	Vie très courte (VTC) $T_{1/2} \leq 100$ jours	Vie courte (VC) $100 \text{ jours} \leq T_{1/2} \leq 30$ ans	Vie longue (VL) $T_{1/2} \geq 31$ ans
Très faible activité (TFA) $0-10^2$ Bq/g	VTC Gérés par décroissance sur le lieu de production	TFA Stockage de surface (CIRES, Aube)	
Faible activité (FA) 10^2-10^5 Bq/g		FMA-VC Stockage en surface (CSM, Manche et CSA, Aube)	FA-VL Stockage subsurface à l'étude
Moyenne activité (MA) 10^5-10^8 Bq/g			MA-VL Stockage profond à l'étude (CIGEO)
Haute activité (HA) $> 10^8$ Bq/g		HA-VL Stockage profond à l'étude (CIGEO)	

Chaque année, plusieurs dizaines de milliers de mètres cubes de déchets radioactifs sont produits en France [5]. Parmi ceux-ci, les déchets HA et MA-VL représentent environ 3 % du volume total ; néanmoins, ces déchets concentrent plus de 99 % de la radioactivité totale. L'Andra a proposé en 2005, après 15 années de recherches, un mode de gestion de ce type de déchets basé sur le stockage profond. En 2006, le parlement a entériné le choix du stockage en profondeur et a confié à l'Andra la conception d'un centre dédié appelé Cigéo (Centre industriel de stockage géologique, Figure 1).

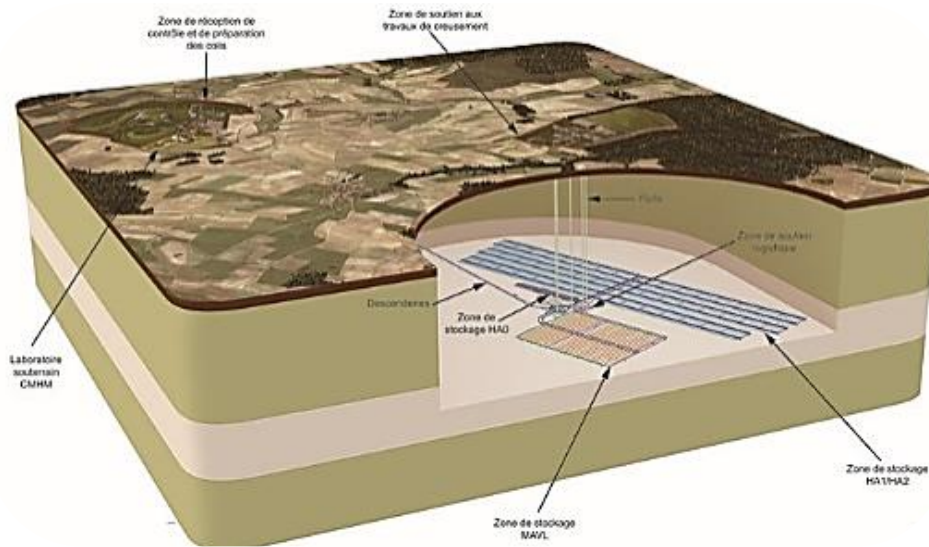


Figure 1 – Représentation schématique de la coupe géologique de Bure et représentation des installations du laboratoire souterrain de l'Andra [6]

Le futur site de stockage s'étend sur deux départements, la Meuse et la Haute-Marne, à 500 m de profondeur. Ce site a été choisi car il est connu pour être géologiquement stable. Actuellement, l'Andra accentue les recherches pour la mise en service du site en 2025, sous réserve de l'obtention de l'autorisation de l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN). Les déchets HA et MA-VL émettent pendant des durées pluriséculaires ou plurimillénaires des rayonnements ionisants, et sont évidemment dangereux pour l'environnement et pour la santé [7]. Les déchets HA sont, en majorité, produits par le recyclage des combustibles usés des centrales nucléaires, alors que les déchets MA-VL résultent essentiellement du traitement des combustibles usés (gaines du combustible usé, boues issues du traitement...) et de la maintenance des installations nucléaires. Le mode de gestion de ces déchets doit donc permettre de les isoler de la biosphère pendant la durée nécessaire à la décroissance de leur radioactivité. L'un des modes de gestion à long terme proposé dans la plupart des pays est le stockage en couche géologique profonde.

1.A.2.2. Concept du stockage multi-barrières et son évolution

Le concept de référence en France pour les alvéoles de stockage de déchets HA est un système multi-barrières constitué d'un colis primaire, dans lequel les déchets préalablement vitrifiés sont coulés dans un conteneur en acier inoxydable, lui-même disposé dans un conteneur étanche en acier non allié (appelé conteneur HA). Le colis de stockage ainsi constitué est placé dans un micro-tunnel chemisé d'une longueur de 80 ou 150 m suivant le type de déchets, creusé dans l'argilite du Callovo-Oxfordien, appelé alvéole de stockage (Figure 2).

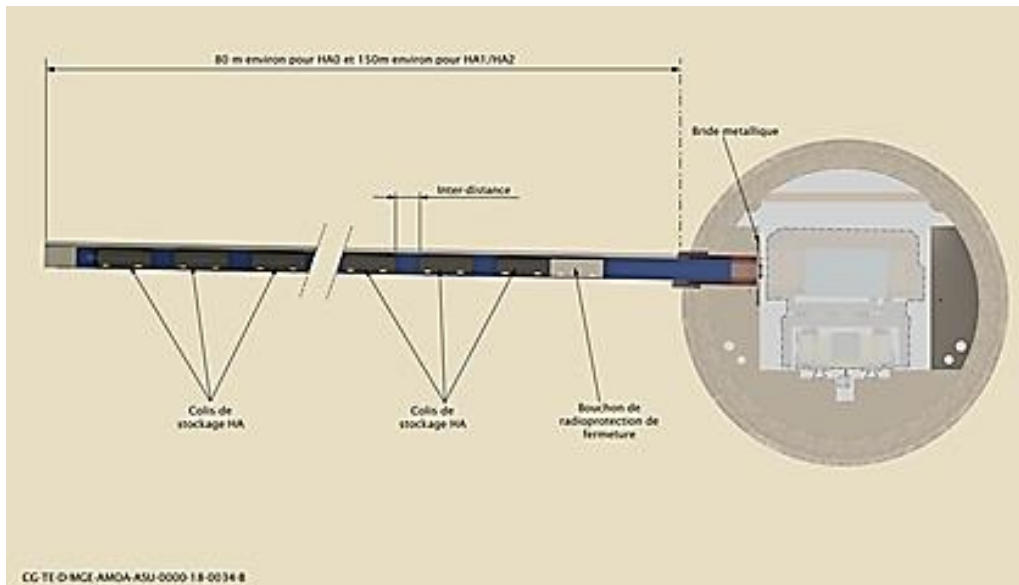


Figure 2 – Représentation schématique d'une alvéole de stockage

Il s'agit d'une couche d'argilites vieille de 160 millions d'années dont les propriétés (notamment sa faible perméabilité) permettraient d'isoler durablement les déchets les plus radioactifs [8]. Une composition moyenne de l'argilite est donnée dans le Tableau 2.

Tableau 2 - Composition moyenne de l'argilite de Bure du puits EST 205 de 473.8 m à 510 m [9]

Phase	Fraction massique (%)
Illite group	17
Smectite	27
Kaolinite	2.6
Chlorite	2
Quartz	22
Calcite	20
Dolomite / Ankerite	3
Feldspath K	1.9
Plagioclases	1
Pyrite	0.8
Sidérite + ferrifères minéraux	1.9
Titanium minéraux	0.3
Phosphates minéraux	0.2

Les fonctions propres du chemisage et du conteneur HA sont quelque peu différentes. Le chemisage a une fonction mécanique et doit permettre la mise en place et le retrait éventuel des colis durant la période de réversibilité d'environ 100 ans tandis que le conteneur doit rester étanche et ainsi empêcher l'eau porale d'entrer en contact avec les déchets vitrifiés pendant au moins 500 ans, temps nécessaire pour que la température des déchets les plus chauds descende sous les 70 °C. Compte tenu des connaissances antérieures et des premiers résultats montrant la possibilité d'amorçage et de propagation de fissures transgranulaires dans l'eau de Bure en présence d'argilite [10], il est apparu indispensable de choisir, pour le conteneur HA et le chemisage, des aciers avec une résistance à la fragilisation par l'hydrogène optimisée et une dureté limitée à 250 HV. Un descriptif détaillé des matériaux métalliques envisagés pour ces composants est présenté dans le second chapitre de ce manuscrit.

La conception initiale des alvéoles de déchets de haute activité (alvéoles HA), laisse apparaître un vide autour du chemisage en acier. Le contact avec le milieu géologique ne sera donc que très partiel et irrégulier (possible morceaux détachés de la paroi au contact du chemisage, épaisseur variable sur la circonférence entre le chemisage et le milieu géologique, contact acier/milieu géologique sur une génératrice). Ce volume, s'il n'est pas comblé, peut constituer une zone qui chimiquement va influencer significativement sur l'évolution du chemisage en acier. En effet, le creusement occasionnera une oxydation des argilites en paroi, provoquant l'oxydation des pyrites contenues dans les argilites (Tableau 2) et ainsi une acidification du milieu (l'oxydation des sulfures de fer génère de l'acide sulfurique selon la réaction

$2\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$) et, du fait de cette chute de pH du milieu, une dissolution des carbonates [11]. Par ailleurs, la présence d'un vide permet au dioxyde de carbone de s'exprimer sous forme gazeuse et de s'accumuler avant une redissolution en phase aqueuse. Cet enchaînement de réactions d'oxydo-réduction et acido-basiques génère un transitoire oxydant/acide qui peut conduire à l'obtention de conditions où le pH serait en dessous de 5 (observé dans certains essais in situ [12]). De telles conditions entraîneraient une corrosion très rapide du chemisage de l'alvéole. Afin de neutraliser ce transitoire acide et de limiter autant que faire se peut l'oxydation des argilites par l'oxygène provenant de la galerie, l'Andra a décidé en 2015 de combler ce vide, à l'extrados du chemisage, en interface avec le milieu géologique. Ainsi il est prévu qu'un matériau de remplissage (cemento-bentonique) soit injecté entre la paroi des alvéoles creusées préalablement et la surface externe de l'acier du chemisage (schéma de coupe présenté sur la Figure 3).

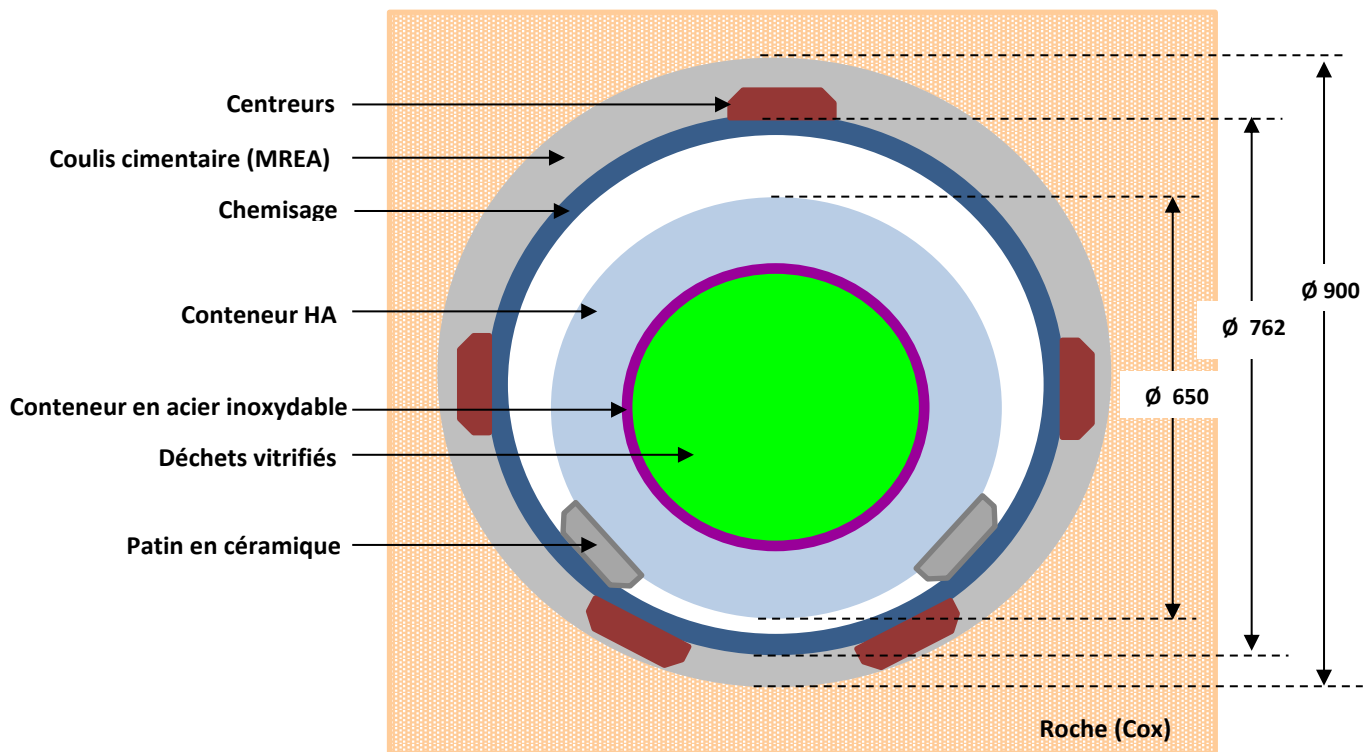


Figure 3 – Vue schématique en coupe du concept envisagé pour l'alvéole de stockage des déchets HA

Des centreurs seront positionnés à la périphérie du chemisage afin d'assurer une injection plus homogène. Par ailleurs le conteneur HA sera équipé de patins en céramique dont le but est de faciliter la mise en place des colis dans l'alvéole. La fonction principale du matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA) est la suivante : neutraliser la perturbation acide transitoire en donnant au MREA un pH de 10-11, ce qui est relativement bas pour un matériau

cimentaire (habituellement de l'ordre de 13) car un pH trop élevé pourrait endommager la matrice en verre au moment de la rupture du conteneur HA.

Le MREA va de plus contribuer à réduire l'accessibilité à l'oxygène provenant de la ventilation de la galerie d'accès dans l'alvéole.

La formulation du MREA a été développée de manière à répondre favorablement à l'objectif de neutralisation [13]. Ses différents constituants sont les suivants :

- Le liant : le ciment choisi est un CEM III (mélange binaire clinker/laitier). Ce ciment a été sélectionné en raison de différentes caractéristiques physiques et chimiques, adapté à la réalisation des mortiers/coulis d'injection dans les sols, avec une alcalinité faible et une chaleur d'hydratation limitée. En mélange avec ce ciment, la fumée de silice, jouant le rôle d'ajout pouzzolanique, va participer à la limitation de l'alcalinité du matériau.
- L'argile : il s'agit d'une bentonite non traitée, naturellement sodi-calcique.
- Les adjuvants minéraux : afin d'apporter une fluidité suffisante pour permettre une injection sans avoir à utiliser d'adjuvant organique, de l'hydrotalcite est ajoutée au mélange.
- L'eau : le rapport masse d'eau/masse de liant (E/L) a été ajusté pour la préparation de ce type de matériau de remplissage. Il est souhaitable d'obtenir un fluide injectable autour du chemisage, sans avoir recours à une adjuvantation organique et tout en garantissant une stabilité physique du mélange (absence de ressuage ou de ségrégation), qui devrait à terme posséder un minimum de propriétés physiques pour se maintenir entre le chemisage métallique et le milieu géologique. Le compromis pour obtenir ces performances a donc été établi pour un rapport $E/L = 3$.

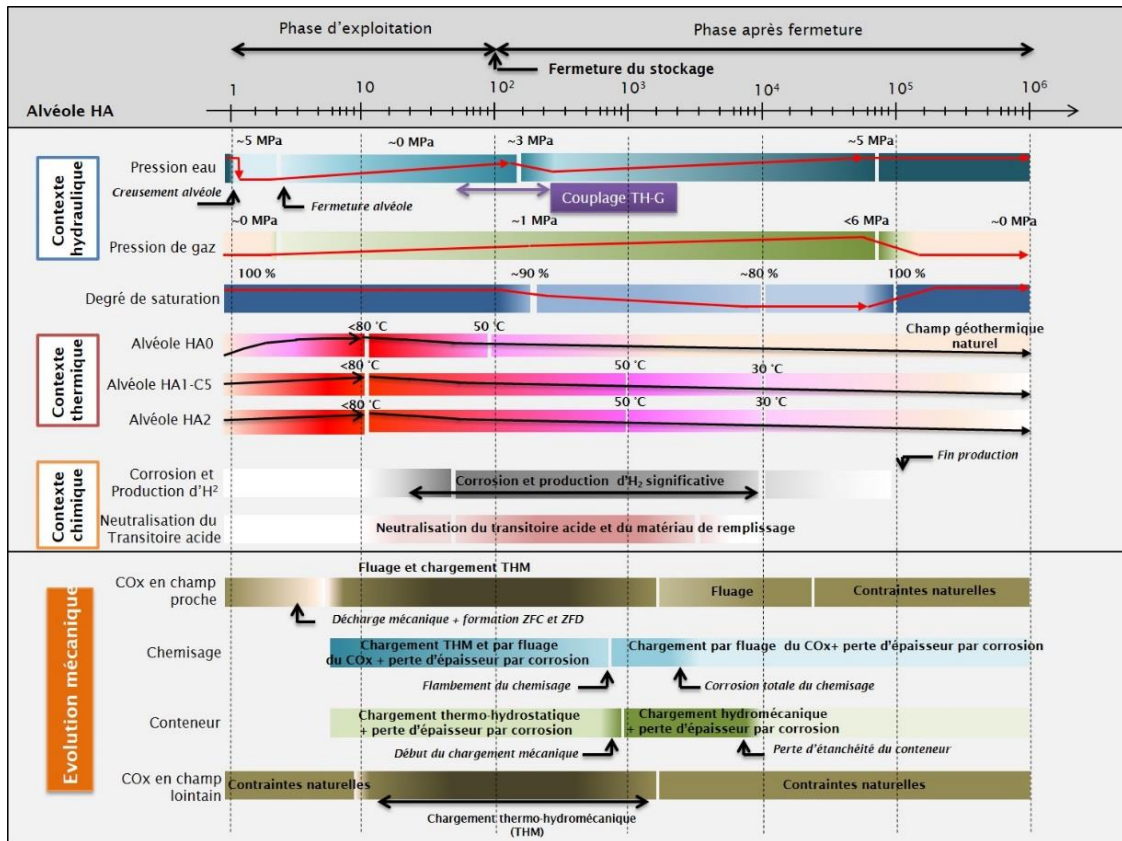
I.A.2.3. Evolution dans le temps des conditions d'environnement

Du creusement des alvéoles à la mise en place des premiers colis, puis durant la période de surveillance du système, les conditions de température, d'aération, de chimie ou encore de sollicitations mécaniques vont évoluer (Figure 4). Du fait du choix récent de l'injection d'un coulis cimentaire, quatre étapes dans l'évolution des conditions d'exposition du matériau constituant le chemisage ont ainsi été identifiées :

- Forage et mise en place du chemisage (tube en acier non allié avec soudure longitudinale et zones d'emboîtement des portions de tube), contenant nécessairement des contraintes

résiduelles, puis remplissage de l'interstice argilite/chemisage par du coulis ciment/bentonite qui devient "rapidement" dur. Durant cette phase, l'acier est exposé à l'eau présente dans les pores du matériau de remplissage à une température proche de la température ambiante, mais rapidement désaérée en raison de l'absence de poches de gaz ou de leur faible volume. Il n'y a pas de milieu liquide au contact de la surface interne du chemisage.

- Mise en place des conteneurs : elle entraîne une montée de la température dans les alvéoles aux environs de 90 °C avant que l'eau porale de l'argilite ne soit parvenue dans les pores du matériau cimentaire [14]. L'extrados du chemisage est alors au contact de l'eau présente dans les pores du milieu cimentaire depuis son durcissement, désaérée mais éventuellement modifiée par le passage à 90 °C.
- Resaturation de l'argilite en champ proche, qui intervient après la mise en place des conteneurs, et qui conduit à la formation, dans les pores du matériau de remplissage, d'un milieu « cimentaire altéré » désaéré, à 90 °C au contact duquel se trouve l'extrados du chemisage.
- Le chemisage n'ayant pas une fonction d'étanchéité à long terme, l'eau « cimentaire altérée » atteint éventuellement l'intérieur des alvéoles, éventuellement en conditions d'abord aérées puis progressivement désaérées du fait de la consommation de l'oxygène par la corrosion. La face interne du chemisage et le conteneur pourront être au contact de ce milieu, à 90 °C, d'abord à « haut potentiel » puis subiront une baisse progressive du potentiel de corrosion pour finir en condition de désaération totale, avec une pression partielle croissante en hydrogène et une température lentement décroissante.



La corrosion de ces aciers mis en jeu nécessite une étude approfondie en raison des différentes conditions d'environnement que subiront ces aciers au cours de la vie du stockage : une atmosphère humide, un milieu aqueux insaturé puis saturé, un contact direct éventuel avec l'argilite. D'autres paramètres physico-chimiques doivent également être pris en considération (Figure 4) tels que l'évolution de la température, la présence de rayonnements, de microorganismes, de contraintes mécaniques dues à la pression exercée par la roche (qui peut atteindre une dizaine de MPa). Si les processus d'endommagement par corrosion généralisée et localisée (piqûres, crevasses) ont été étudiés lors de différentes campagnes d'essais à l'Institut de la Corrosion, la présence de contraintes mécaniques a rendu primordiale l'évaluation de la résistance des aciers à la fissuration assistée par l'environnement (FAE), regroupant la corrosion sous contrainte (CSC) et la fragilisation par l'hydrogène (FPH). Cette forme de corrosion localisée peut apparaître dans un milieu peu agressif vis à vis de la corrosion généralisée, mais conduire à une fissuration d'aspect fragile de matériaux souvent très ductiles. Ces matériaux sont pourtant soumis à des sollicitations mécaniques trop faibles pour entraîner la rupture, ou même un quelconque dommage, en l'absence de milieu corrosif. La corrosion sous contrainte

se produit en présence de contraintes statiques dont au moins une des composantes est une contrainte de tension [5]. Le retour d'expérience industrielle montre d'ailleurs que la plupart des cas de fissurations sous contrainte sont dus à des contraintes résiduelles plutôt qu'à des contraintes de service. Pendant la période anaérobie du stockage, les conditions de pH et de potentiel redox du milieu pourraient éventuellement être de nature à provoquer la fissuration sous contrainte.

Avant de présenter le détail des activités de recherches qui ont conduit à la rédaction de ce manuscrit, quelques généralités de nature à introduire la notion de fissuration assistée par l'environnement sont détaillées dans le paragraphe suivant.

I.B. Fissuration assistée par l'environnement (FAE)

I.B.1. Généralités et caractéristiques de la FAE

La FAE se manifeste par une fissuration des composants et résulte de l'action synergique sur un matériau d'un milieu corrosif et d'une contrainte ou d'une déformation imposée, illustrée par le diagramme de Venn sur la Figure 5.

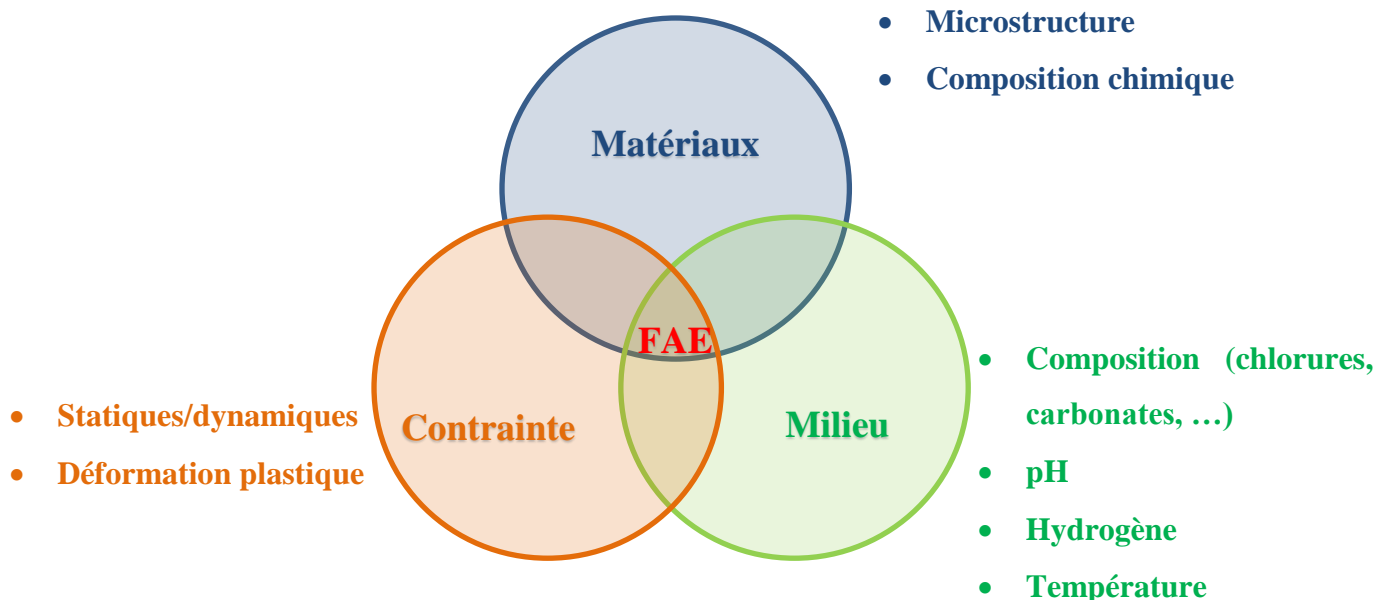


Figure 5 – Diagramme de Venn de la FAE

Du point de vue phénoménologique, la fissuration assistée par l'environnement peut être majoritairement intergranulaire ou intragranulaire (transgranulaire) selon que la fissure suit ou non les joints de grains (Figure 6) ; elle est généralement perpendiculaire à la direction de la contrainte appliquée.

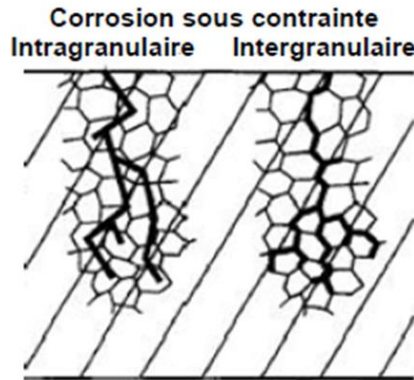


Figure 6 – Représentation schématique de fissures CSC [15]

1.B.1.1. Amorçage de fissures

Il est en général admis que l'amorçage de fissures intergranulaires se produit au niveau d'attaques des joints de grains et d'hétérogénéités du matériau telles que les inclusions non métalliques [16]. Parkins [17] suggère que l'amorçage se fait à partir d'une attaque des joints de grains sur la base d'observations d'attaques significatives des joints de grains en absence de contraintes dans le domaine de potentiel où se produit la fissuration intergranulaire [18]. Wang et Atrens [19] supposent que le caractère intergranulaire de la fissuration est plutôt dû à l'effet barrière à la déformation des joints de grains, générant une localisation de la déformation, et ainsi de la corrosion, qu'à des phénomènes d'attaque des joints de grains.

Les travaux d'Elboujdaini [20] ont mis en évidence l'amorçage de fissures transgranulaires au niveau des crevasses formées par la corrosion sur les inclusions métalliques selon deux mécanismes dépendant de la quantité de soufre dans l'inclusion :

- pour les inclusions correspondant au résidu de laitiers (Al_2O_3) par attaque du métal autour des inclusions,
- pour les inclusions de type sulfures (MnS) par attaque de l'inclusion et d'une partie de la matrice métallique.

Ces crevasses favorisent les phénomènes de corrosion localisée et de déformations plastiques localisées induites par l'hydrogène ce qui permet le développement d'une fissure [10] [20].

1.B.1.2. Propagation de fissures

Les essais de propagation des **fissures intergranulaires** en laboratoire ont montré que la vitesse de fissuration diminue avec le temps d'essai [21]. Beavers [22] a mis en évidence que la vitesse de propagation suit une loi puissance avec le temps d'essai. Le même phénomène a aussi été observé pour les fissures transgranulaires [23] [24]. De plus, sur l'ensemble des colonies de fissures observées sur les conduites enterrées en service, seulement 1 % d'entre elles dépassent 10 % de l'épaisseur de la paroi de la conduite et 4 % des fissures dépassent 5 % de l'épaisseur de la paroi [10]. C'est pourquoi Parkins *et al.* [25] ont proposé un modèle en différentes étapes (Figure 9), expliquant la diminution de la vitesse après l'amorçage par la diminution de la vitesse de déformation pouvant également entraîner un phénomène de dormance des fissures.

Mais dans le cas où l'amorçage des fissures continue, la reprise de la vitesse de propagation est possible par un phénomène de coalescence des fissures (propagation très lente mais continue). Ceci implique la présence de sollicitations mécaniques dynamiques suffisamment élevées afin de pouvoir propager les fissures par des phénomènes de coalescence (facteur d'intensité de contrainte de l'ordre du K_{I-CSC} , facteur d'intensité de contrainte minimal dans le milieu corrosif considéré du matériau).

1.B.1.3. Facteurs influents sur la fissuration

a. Matériau

Les caractéristiques métallurgiques (composition, microstructure, texture) ont un effet important sur la susceptibilité à la corrosion sous contrainte du matériau. Toute hétérogénéité de structure ou de composition est une source d'hétérogénéités sur le plan de la réactivité électrochimique mais également sur le plan des propriétés mécaniques et est susceptible de créer des conditions favorables à la fissuration.

Pour les aciers, Asahi *et al.* [26] ont montré que les structures homogènes (bainite à grains fins, ferrite aciculaire) sont plus résistantes à la corrosion sous contrainte intergranulaire que les microstructures ferrito-perlitique.

Pour ce qui est de la fissuration transgranulaire, Kushida *et al.* [27] ont montré que les structures homogènes sont plus résistantes que les structures hétérogènes de ferrite et de perlite. Des microstructures comportant des bandes de perlite ont été testées par Chu *et al.* [28], mettant en évidence des attaques localisées alignées le long des bandes de perlite, quelle que soit l'orientation de ces bandes de perlite par rapport à la direction des contraintes appliquées. Par ailleurs, les inclusions non métalliques et plus particulièrement les sulfures sont d'autant plus néfastes vis-à-vis de la corrosion sous contrainte qu'elles forment des chaînes.

Du point de vue de l'état de surface, la rugosité est un facteur aggravant du fait qu'elle diminue, par effet d'entaille, le seuil de contrainte de non-rupture.

En 2006 Bulger *et al.* [29] ont comparé le comportement de différentes microstructures d'un même acier, obtenues par différents traitements thermiques. Leurs études ont été réalisées essentiellement à l'aide d'essais de traction lente, la sensibilité à la CSC étant évaluée par le rapport RA_{SCC}/RA_{AIR} (rapport des réductions de section à rupture dans le milieu et à l'air). Les aciers se classent en fonction de leur microstructure et de leur limite d'élasticité (Figure 7). Les structures ferrito-perlitique apparaissent plus sensibles que les structures ferrito-bainitiques, Certains auteurs [29] [30] attribuent cet effet néfaste de la perlite à une propagation préférentielle des fissures dans la perlite ou aux interfaces ferrite/perlite en relation avec une localisation des déformations. Par ailleurs, pour chaque microstructure considérée, la sensibilité à la fissuration augmente proportionnellement à l'élévation de la limite d'élasticité.

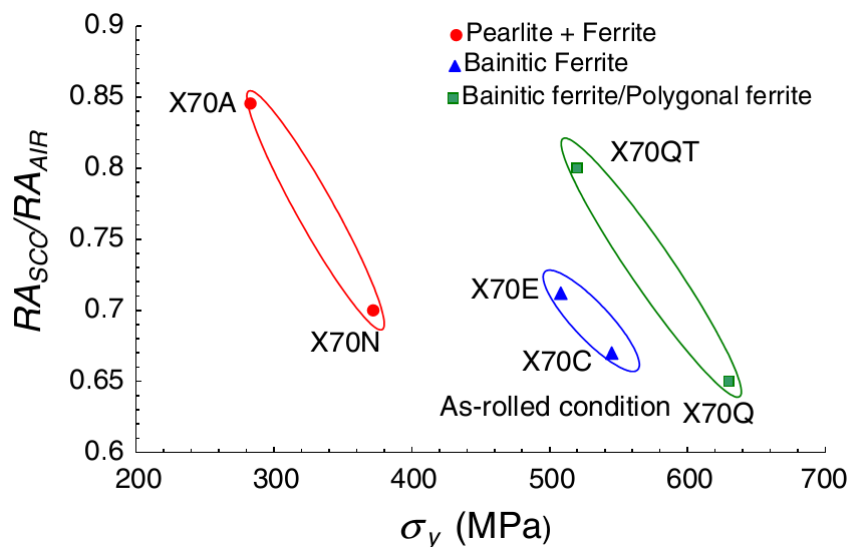


Figure 7 – Sensibilité à la corrosion sous contrainte en fonction de la microstructure et de la limite d'élasticité (pH proche de la neutralité) [29]

b. Environnement

La littérature [31] montre que la température influence la vitesse de propagation mais aussi la gamme de potentiel pour laquelle la corrosion sous contrainte intergranulaire peut-être rencontrée [10].

L'augmentation de la concentration en carbonates augmenterait le domaine de passivité de l'acier mais la présence d'ions chlorures réduirait la gamme de potentiel dans laquelle la fissuration intergranulaire est possible pour un mécanisme de rupture du film.

En ce qui concerne la fissuration transgranulaire, il a été observé que l'entrée d'hydrogène semble plus importante dans les solutions de carbonates diluées [32] mais aucune différence majeure de comportement n'a été mise en évidence dans les sols de types argileux de conduites enterrées [10].

Cependant, l'augmentation de la pression en CO_2 et par conséquent la diminution du pH augmente la sensibilité à la fissuration et la vitesse de propagation des fissures (Figure 8).

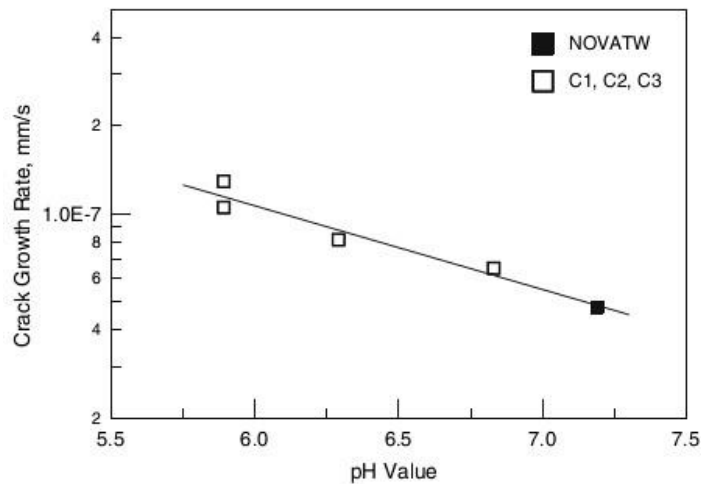


Figure 8 – Vitesse de propagation de fissure d'un acier X65 en fonction du pH (contraintes dynamiques) [33]

c. Type de sollicitation mécanique

Du point de vue de leurs intensités, les contraintes nécessaires à la fissuration sont en général de l'ordre de la limite d'élasticité [34] [21]. Cependant elles peuvent aussi être sensiblement plus basses sur une surface recouverte de calamine [21] [26] ou présentant des piqûres que sur une surface usinée et sans défauts. Beavers *et al.* [35] ont mis en évidence, sur des surfaces recouvertes de calamine, des contraintes limites de fissuration de l'ordre de 60 à 70 % de la limite d'élasticité minimale spécifiée pour un acier pour canalisations enterrées.

En ce qui concerne le type de sollicitations, il est admis que les sollicitations mécaniques cycliques sont néfastes dans les phénomènes de fissuration inter et transgranulaire [35]. De

manière générale, compte tenu d'un mécanisme de fissuration par rupture du film passif, les mécanismes de propagation de la fissuration intergranulaire nécessitent des vitesses de déformation en pointe de fissure suffisamment élevées afin de maintenir une polarisation anodique de la pointe de fissure [17].

Dans le cas de la fissuration transgranulaire, des sollicitations dynamiques sont supposées indispensables du fait que les fissures obtenues au potentiel libre s'observent uniquement dans la zone de striction [36]. Mais si des sollicitations mécaniques statiques sont suffisantes pour amorcer des fissures transgranulaires, il n'a pas été trouvé d'étude montrant clairement la propagation de fissures transgranulaires sous sollicitation statiques. Par ailleurs certains auteurs comme Parkins et Beavers [37] ont mis en évidence que, lors d'essais de traction lente, la vitesse moyenne de fissuration diminue avec la vitesse de traction.

1.B.1.4. Les étapes de la CSC

La CSC est communément décrite comme un mécanisme en deux étapes : une étape d'amorçage suivie d'une étape de propagation rapide des fissures (Figure 9). La transition entre amorçage et propagation peut être reliée à une profondeur de défaut critique en lien avec la microstructure, un gradient d'érouissage, ou encore à une valeur critique du facteur d'intensité des contraintes K_{I-CSC} . Staehle [38] propose une description plus détaillée des différents stades de la CSC (Figure 9) :

- Conditions initiales résultant de l'état de surface avant exposition au milieu (bandes de glissement ou joints de grains par exemple). L'état de surface est supposé déterminer la probabilité de l'occurrence des fissures de CSC observées ultérieurement.
- Mise en place des précurseurs : cela correspond au temps nécessaire à la formation d'une couche passive ou d'un dépôt.
- L'incubation : de nature électrochimique, elle pourrait correspondre à la durée nécessaire à l'établissement de modifications de composition des films protecteurs ou pseudo-passifs. Il s'agit d'une période où le matériau subit des dommages non observables mais conduisant à la formation de fissures.
- Propagation lente : les fissures favorablement orientées se propagent et coalescent jusqu'à atteindre K_{ISCC} .
- Propagation rapide : la fissure se propage rapidement dès que la valeur du facteur d'intensité des contraintes d'une fissure devient supérieure à K_{ISCC} .

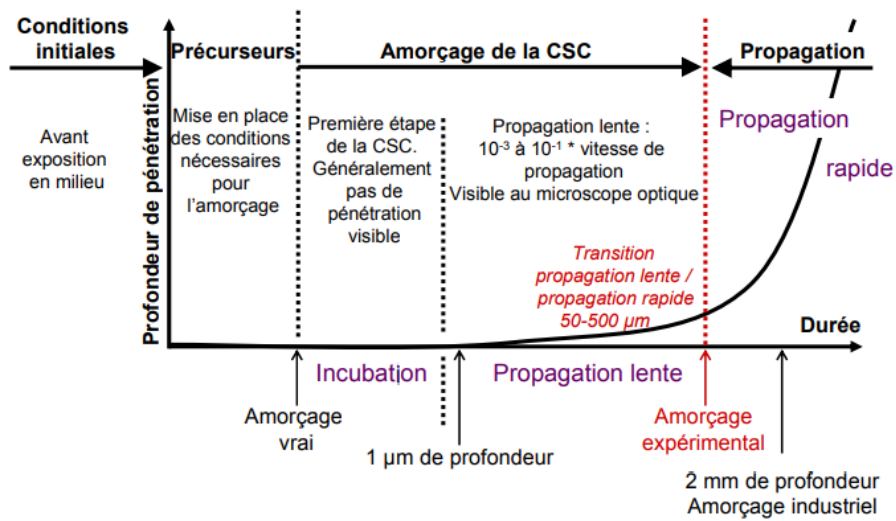


Figure 9 – Les étapes de la CSC [38]

L'amorçage de la fissure est majoritairement contrôlé par la chimie de surface avec un rôle important de l'état de surface du matériau. La propagation de la fissure est fonction de la chimie en pointe de fissure. De plus, la cinétique de propagation lente est contrôlée par la déformation du matériau. Lorsque la propagation rapide des fissures prend le pas sur la propagation lente, la cinétique est liée à la vitesse de déformation en pointe de fissure.

I.B.2. Fissuration assistée par l'environnement en conditions de stockage géologique

Une fois les colis entreposés et l'alvéole fermée, la température maximale prévue sera de 90°C. Le conteneur et le chemisage seront alors soumis à un environnement oxydant en raison de la présence d'oxygène et d'un taux d'humidité croissant. La durée de cette phase transitoire, du fait de la consommation de l'oxygène par la corrosion, est estimée à environ 10 ans. Ensuite les composants seront soumis à des conditions anoxiques dans un environnement évolutif, en présence d'eau cimentaire et/ou argileuse. Ces conditions entraînent généralement des phénomènes de corrosion généralisée mais aussi potentiellement un risque de corrosion sous contrainte et de fragilisation par l'hydrogène. En effet, la pression appliquée par la roche sur le chemisage augmente progressivement pour atteindre une valeur maximale de l'ordre de 10 MPa. Du fait de l'anisotropie de ce chargement mécanique (pression de contact variable sur la périphérie du chemisage), des contraintes en traction proches de la limite d'élasticité peuvent être atteintes après plusieurs dizaines d'années. A ces contraintes imposées, viennent s'ajouter

les contraintes résiduelles en surface, induites par la fabrication et la mise en œuvre, et qui sont de l'ordre de grandeur de la limite d'élasticité. Le risque de fissuration assistée par l'environnement des matériaux employés dans les conditions du stockage se doit donc d'être également considéré.

Les deux stades amorçage et propagation de fissures ont été considérés dans toutes les études réalisées à l'Institut de la corrosion en collaboration avec l'Andra.

I.C. Objectifs et démarche de l'étude

Compte tenu de l'évolution qu'a connue le concept du stockage multi-barrières durant ces 10 dernières années, les objectifs des différents travaux apparaissent nombreux. Dans un but d'apporter de la clarté dans la lecture et la compréhension de ce manuscrit, les résultats et interprétations sont présentés dans ce manuscrit selon 3 axes :

- Les essais de corrosion sous contrainte réalisés dans l'argilite du Callovo-Oxfordien, qui ont servi de base de réflexion dans les différents programmes successifs.
- La caractérisation des couches de produits de corrosion se formant au contact de l'argile dans les conditions du stockage géologique et leurs influences sur la résistance des aciers à la fissuration
- Le concept multi-barrières ayant évolué ces dernières années (injection d'un matériau ciment-bentonitique), une analyse approfondie du comportement des aciers de référence dans ces conditions spécifiques a enfin été nécessaire.

Les résultats de l'ensemble de ces travaux sont détaillés et confrontés aux résultats de la littérature dans les chapitres II à V de ce manuscrit.

Ce présent chapitre introductif visant également à présenter l'évolution de mon parcours professionnel jusqu'à ce travail de thèse en VAE, nous avons choisi de proposer un résumé des résultats des chapitres II à V ci-après. En effet, la conduite des expérimentations et la démarche scientifique mises en œuvre sont en lien étroit avec les responsabilités que l'on m'a confiées au sein de l'Institut de la Corrosion au cours de ces 10 dernières années.

I.C.1. Essais technologiques dans l'argilite du Callovo-Oxfordien (résumé du chapitre II)

Les études relatives à la corrosion de l'acier peu allié en milieu argilite ont montré deux régimes de corrosion généralisée du métal [10], pour lesquels un risque de corrosion sous contrainte a été identifié sur des microstructures sensibles :

- régime dit actif : la vitesse de corrosion pour ce premier régime est de l'ordre de 20 à 40 $\mu\text{m}/\text{an}$; ce régime se produit en conditions de pH acide dans un premier temps, puis le pH atteint assez vite des valeurs comprises entre 7 et 8 ;
- régime dit pseudo-passif : cas de figure pour lequel la vitesse de corrosion est de l'ordre de quelques $\mu\text{m}/\text{an}$ du fait de la formation d'une couche de produits de corrosion, constituée majoritairement de sidérite pour la partie externe de la couche et de magnétite « dense » à l'interface métal/sidérite.

Dans le régime actif, l'amorçage de fissures transgranulaires présente des caractéristiques, supposées être relatives aux processus de fragilisation par l'hydrogène (FPH). Dans ce cas de figure, la corrosion met en jeu des processus de réduction des espèces contenant de l'hydrogène au degré d'oxydation +1, qui peuvent être suffisants pour provoquer le chargement en hydrogène du métal.

Dans ces conditions, l'étude a été menée pour répondre à deux problématiques :

- L'étude des conditions d'amorçage des fissures : en conditions de chargement favorables, l'effet de l'état de surface (rugosité, écrouissage) sur l'amorçage de fissures, en milieu argilite a été évalué ; ces campagnes d'essais de longue durée ont été réalisées à l'Institut de la Corrosion.
- L'étude de la propagation de fissures isolées en milieu argilite sur éprouvette préfissurée en fatigue (conditions normalisées), l'effet de l'amplitude et de la variation du facteur d'intensité de contraintes K en fonction du temps a été étudié ; l'état de propagation a également été caractérisé par microscopie optique et électronique.

De plus une partie des essais de CSC a été consacrée à l'étude de l'influence de l'activité bactérienne sur la corrosion et les risques de fissuration éventuels en comparant un milieu inoculé par des bactéries sulfato-réductrices (BSR) et thiosulfato-réductrices (BTR) à un milieu stérilisé. Les difficultés liées à la stérilisation du milieu (argile et solution) et à la conservation de la stérilisation sur une longue durée (8000 heures) n'ont pas permis de maintenir le réacteur stérile ce qui a rendu délicate l'interprétation des résultats.

Du point de vue de la corrosion sous contrainte, le principal enseignement des nombreux essais réalisés est le rôle de la microstructure vis-à-vis de la fissuration. Les premiers essais menés sur des nuances d'aciers ferrito-perlitiques à structure en bandes (P265 ou P275) ont montré des propagations de fissures significatives, de l'ordre du millimètre. Ces résultats ont permis d'apporter des réponses primordiales dans le choix des matériaux de référence en vue du stockage géologique des déchets radioactifs. Les dernières campagnes en milieu argileux ont été réalisées sur des aciers faiblement alliés (P285NH à structure ferrito-perlitique homogène) et non alliés (API 5L X65 essentiellement ferritique). Ces matériaux n'ont pas montré de sensibilité à la fissuration que ce soit sur le plan de l'amorçage ou de la propagation.

L'étude des vitesses de corrosion au contact direct des argilites du COx ou en présence d'eau porale a mis en évidence des comportements distincts. Elles sont globalement plus élevées dans l'argilite que dans l'eau porale, la formation de la couche de produits de corrosion étant plus rapide en eau porale. Par ailleurs les durées d'essais étant de 4000 et 8000 heures, il en est ressorti que les vitesses de corrosion étaient généralement bien moins élevées pour les durées les plus longues soulignant ainsi la formation d'une couche de produits de corrosion protectrice. Des analyses de ces couches ont montré la présence, entre autres composés, de magnétite et de sidérite pouvant entraîner un état pseudo-passif du matériau. Cette particularité a conduit à l'étude approfondie des couches de produits de corrosion se formant dans des conditions similaires à celles attendues dans le stockage géologique.

I.C.2. Développements technologiques (résumé du chapitre III)

Les travaux menés en milieu argileux pour lesquels mon implication était essentiellement technique m'ont permis de faire une analyse critique des conditions expérimentales et de développer un certain nombre d'améliorations, principalement du point de vue mécanique. Ainsi le comportement d'éprouvettes de traction a été étudié du point de vue de sa géométrie afin d'améliorer la compréhension de la multi-axialité des efforts produits sur éprouvettes entaillées et d'en tenir compte dans l'interprétation des résultats obtenus en fonction des niveaux de contrainte appliqués.

Par ailleurs, une attention particulière a été portée au protocole de mise en contrainte de manière à limiter les effets de relaxation. En effet la contrainte étant appliquée et maintenue par un ressort, une déformation de l'éprouvette couplée aux jeux du montage conduisaient inexorablement à une minoration du chargement de l'éprouvette. Le protocole a alors été revu

et un nouveau dispositif a permis de compenser toutes les petites déformations pouvant s'accumuler sur la ligne de charge.

Enfin de manière à améliorer le suivi d'essais de propagation de longue durée (entre 6 mois et un an), une méthode de suivi de fissure par mesure électrique a été mise en place dont l'objectif était de pouvoir détecter une éventuelle propagation de fissure en cours d'essai.

Ces différentes évolutions technologiques sont mises en œuvre depuis 2016 dans les différents programmes d'essais.

I.C.3. Etude des couches de produits de corrosion et de leurs influences sur la CSC (résumé du chapitre IV)

Dans le régime pseudo-passif, les fissurations détectées relèveraient de mécanismes de corrosion sous contrainte (CSC) mettant en jeu des processus localisés de dissolution. La durée d'obtention de l'état pseudo-passif ne permettant pas de conduire tous les essais de CSC sur des couches réelles, cette étape a donc nécessité l'étude préalable de la représentativité de couches passives formées artificiellement par rapport aux couches passives observées en milieu argilite.

Une première phase de l'étude a donc consisté à élaborer des couches passives dites 'modèles' représentatives de l'état pseudo-passif à partir de l'étude de la littérature afin de sélectionner différents milieux et les conditions de polarisation nécessaires. Il en est ressorti que la formation de couches de produits de corrosion était possible de manière accélérée en appliquant à l'échantillon immergé dans une solution carbonatée une polarisation légèrement anodique. Ainsi des essais ont été réalisés en faisant varier les différents paramètres que sont la teneur en carbonates et la nature de la désaération, avec ou sans présence de dioxyde de carbone. Le niveau de polarisation anodique a été défini à l'issue du tracé de courbes de polarisation permettant de définir une zone de potentiels dans laquelle le matériau se trouve à l'état « passif ». Un potentiel de $-0,6\text{V}/\text{ECS}$ a ainsi été mis en œuvre dans la suite des expérimentations pour des durées allant de 5 à 20 heures. Des analyses métallographiques, DRX rasant et MEB ont renseigné sur la morphologie, la cristallographie et la composition des couches formées. Deux composés principaux, en accord avec des résultats de la littérature, ont été identifiés à la surface des échantillons : la sidérite à l'interface milieu-produits de corrosion sous la forme d'une couche épaisse et la magnétite, très fine et discontinue à la surface interne acier-produits de corrosion. L'évolution de la couche de produits de corrosion ainsi que sa tenue

dans le temps ont été analysées à partir de mesures de résistance de polarisation mettant en évidence un renforcement de la couche en fonction du temps. De plus il a été vérifié que cette couche formée en milieu carbonates restait globalement intacte en présence d'eau porale, résultat essentiel en vue des essais de traction visant à étudier l'influence de ces couches sur la résistance à la fissuration en milieu géologique. De ce fait les films ont alors été formés sur des éprouvettes de traction lente, testées en eau porale synthétique dans le but de se placer dans des conditions proches de celles attendues durant la vie du stockage. Il a alors été constaté que la présence d'une couche de produits de corrosion composée de magnétite et de sidérite contribuait à la diminution du nombre de fissures secondaires (présentes uniquement dans la zone de striction). Les fissures secondaires restantes sont également plus petites et plus fines permettant alors d'affirmer le caractère protecteur de ces couches vis-à-vis de la fissuration en milieu géologique.

Ces travaux ont débuté en 2015, période pendant laquelle une évolution primordiale du concept a été décidée. Ainsi afin de neutraliser le transitoire acide observé lors d'expérimentations in situ et pouvant alors se produire lors de la vie du stockage, l'injection d'un matériau cimentaire bentonitique a été envisagée entre le chemisage et la roche environnante ce qui a nécessité la mise en place d'un programme d'essais spécifiques.

I.C.4. Corrosion et CSC au contact du MREA ou de ses simulants (chapitre V)

Le programme d'essais visant à apporter des éléments de réponses du point de vue de la sensibilité à la corrosion sous contrainte dans ces nouvelles conditions a été le fruit de nombreuses discussions entre l'Andra, un cabinet consultant ACXCOR (P. Combrade) et l'Institut de la Corrosion. L'évolution dans le temps des conditions d'exposition est au cœur de ce programme du fait de la modification progressive du milieu initial (eau cimentaire) et de la variabilité de la teneur en oxygène impactant directement le potentiel redox du milieu. Dans le chapitre V sont présentés les résultats obtenus dans trois conditions distinctes :

- Le milieu court terme aéré (CTA90) à 90°C simulant la phase initiale de l'introduction des premiers colis de déchets radioactifs HA où le milieu est constitué d'une eau cimentaire provenant de l'injection du matériau de remplissage.
- Le milieu long terme aéré (LTA90) à 90°C correspondant à une eau porale ayant percolé à travers le matériau de remplissage pour atteindre l'alvéole

- Le milieu long terme désaéré (LTD90) à 90°C, identique du point de vue chimique au milieu précédent mais en conditions anoxiques.

Des solutions représentatives de ces conditions ont été synthétisées par l'Andra et un protocole de préparation détaillé a permis de les mettre en œuvre. Au moment de la rédaction de ce manuscrit certains essais de longues durées (de l'ordre de 8000 heures) sont toujours en cours. Cependant les premiers résultats permettent déjà d'apporter des réponses précises quant au comportement des aciers références dans ces milieux spécifiques.

Du point de vue des vitesses de corrosion la présence ou non d'oxygène dans la solution est naturellement un facteur de premier ordre quelle que soit la solution considérée (CT ou LT), les vitesses pouvant ainsi atteindre localement le millimètre par an. Des immersions d'une durée de 4000 et 8000 heures ont mis en évidence une corrosion accrue des aciers (en milieu aéré) assimilée à une corrosion sous dépôts, les produits de corrosion observés étant très volumineux à la surface des échantillons. En conditions anoxiques les résultats sont moins dispersés et les vitesses de corrosion inférieures à 40 $\mu\text{m}/\text{an}$. Les essais dans ce dernier milieu ont également permis de mettre en avant une différence de comportement entre les deux aciers au carbone testés, l'acier P285NH (5 $\mu\text{m}/\text{an}$) étant nettement moins sensible à la corrosion en milieu désaéré que le X65 (40 $\mu\text{m}/\text{an}$), et semblant se «passiver» au cours du temps (pertes de masse identiques après 4000 et 8000 heures d'immersion). Par ailleurs les vitesses de corrosion mesurées sur des échantillons enrobés de matériau de remplissage et ainsi immergés dans les différents milieux sont de l'ordre de 5 $\mu\text{m}/\text{an}$ traduisant un caractère protecteur de ce matériau cimentaire.

Concernant l'étude de la sensibilité des aciers de référence à la corrosion sous contrainte au potentiel libre, les résultats disponibles à ce jour n'ont pas montré la présence de fissures. Plusieurs ruptures d'éprouvettes ont été observées après 8000 heures d'immersion dans les différents milieux considérés ayant deux origines ou la combinaison des deux :

- Une corrosion excessive de la zone utile de l'éprouvette, en particulier en milieu aéré, entraînant une augmentation irrémédiable de la contrainte appliquée
- Un niveau de contrainte trop élevée, 5% de déformation plastique visée étant vraisemblablement un niveau trop proche la résistance à la rupture du matériau (API 5L X65) du fait de son très faible écrouissage.

Cependant l'étude de la littérature présentée au chapitre V a montré que les risques de fissuration intergranulaire sous contrainte sont souvent maximaux dans une gamme limitée de potentiel. Pour démontrer l'absence de risque de fissuration, il est apparu indispensable de déterminer le comportement des aciers dans une gamme de potentiel représentative de l'évolution du milieu dans le temps. Cette gamme de potentiels a été déterminée dans les différentes conditions pour chaque acier au moyen de courbes de polarisation permettant ensuite la réalisation d'essais de traction lente à différents potentiels susceptibles d'être critiques. Il a ainsi été démontré que l'acier P285NH n'était pas sensible à la corrosion sous contraintes dans ces conditions de milieux et de potentiels. Pour ce qui de l'acier X65, pour quelques potentiels appliqués des fissures secondaires ont été observées mais uniquement localisées dans la zone de striction, traduisant une apparition tardive sous très forte déformation plastique, bien éloignée de celle pouvant être atteinte à court et moyen terme dans le stockage géologique.

Des résultats complets seront disponibles en 2020 et permettront à l'Andra de disposer de réponses précises du point de vue de la résistance à la corrosion des différents aciers mis en jeu dans le concept du stockage multi-barrières.

Afin de présenter mon implication dans les différents travaux réalisés en ce sens, un résumé de mon parcours professionnel est présenté dans le paragraphe suivant.

I.D. Résumé de mon parcours professionnel

I.D.1. Organisation des travaux de recherches

Depuis 2009, des essais qualifiés de technologiques sont conduits par moi-même et sous ma supervision (Figure 10). Ils concernent les matériaux pour le chemisage et le conteneur (choix, essais discriminants) et leur sensibilité intrinsèque à la fissuration assistée par l'environnement. Afin d'étudier l'amorçage et la propagation de fissures longues dans des conditions représentatives du stockage géologique profond des déchets radioactifs, différentes campagnes d'essais ont été menées à l'Institut de la Corrosion en milieux argileux sur des matériaux aux microstructures variées. Pour prendre en compte le caractère peu fissurant des milieux étudiés vis-à-vis de la corrosion sous contrainte des aciers au carbone et faiblement alliés, la démarche expérimentale a été structurée de façon à permettre la réalisation d'essais différenciés d'amorçage et de propagation, en milieu argilite, à haute température (90°C) et pour des durées longues (4000 à 8000 heures). Des montages spécifiques rendant possible, à l'aide de ressorts,

la mise en contrainte d'éprouvettes de traction (amorçage) et d'éprouvettes CT (Compact Tension) pré-fissurées (propagation) ont été conçus et réalisés pour cette étude. Il était en effet indispensable de pouvoir tester un grand nombre d'éprouvettes simultanément, dans des conditions identiques, compte tenu des durées d'essais. Différentes campagnes d'essais ont été effectuées, pour répondre aux évolutions dans la sélection des matériaux et aux questions posées lors de l'analyse des résultats.

En 2014 le concept multi-barrières du stockage géologique a évolué avec la mise en œuvre d'une couche cimentaire bentonitique entre la roche et le chemisage en acier au carbone. De ce fait, parallèlement au programme en cours dans le milieu argileux, une nouvelle campagne d'essais a débuté en 2016. Elle vise à étudier les risques de fissuration en milieu cimentaire mais à des pH de l'ordre de 11 alors que les études classiques existantes sur la corrosion dans les bétons sont réalisées à des pH sensiblement plus alcalins.

Entre 2013 et 2017, l'Institut de la Corrosion a parallèlement été impliqué au côté de l'Andra, du laboratoire Mateis de l'INSA de Lyon et d'autres partenaires, dans un projet soutenu par l'ANR (programme ECCOFIC pour Etude de la Coalescence de Colonies de Fissures Courtes de corrosion sous contrainte), qui visait à étudier le comportement de colonies de fissures courtes par la technique de corrélation d'images numériques, en vue de modéliser et de prévoir leur propagation et leur éventuelle coalescence en fissures longues. J'ai pris en charge le volet de ce projet lié aux risques potentiels de fissuration sous contrainte des aciers pour le conteneur et le chemisage. Il a notamment conduit à une analyse critique des essais réalisés jusqu'alors et à des mises au point et des développements expérimentaux sur lesquels reposent désormais la suite des travaux.

Enfin, depuis 2015, une collaboration tripartite entre l'Andra, le laboratoire Mateis de l'INSA de Lyon et l'Institut de la Corrosion, vise à évaluer le rôle du caractère protecteur des couches de produits de corrosion vis-à-vis de la sensibilité à la fissuration assistée par l'environnement des aciers peu alliés, en prenant en compte l'évolution du concept. J'assure la gestion de cette partie du projet, côté Institut de la Corrosion, mais aussi en intervenant sur des essais spécifiques mis en œuvre au laboratoire Mateis. Les résultats obtenus et les développements réalisés au cours des différentes phases de l'étude schématisées sur la Figure 10 sont synthétisés dans les chapitres qui suivent.

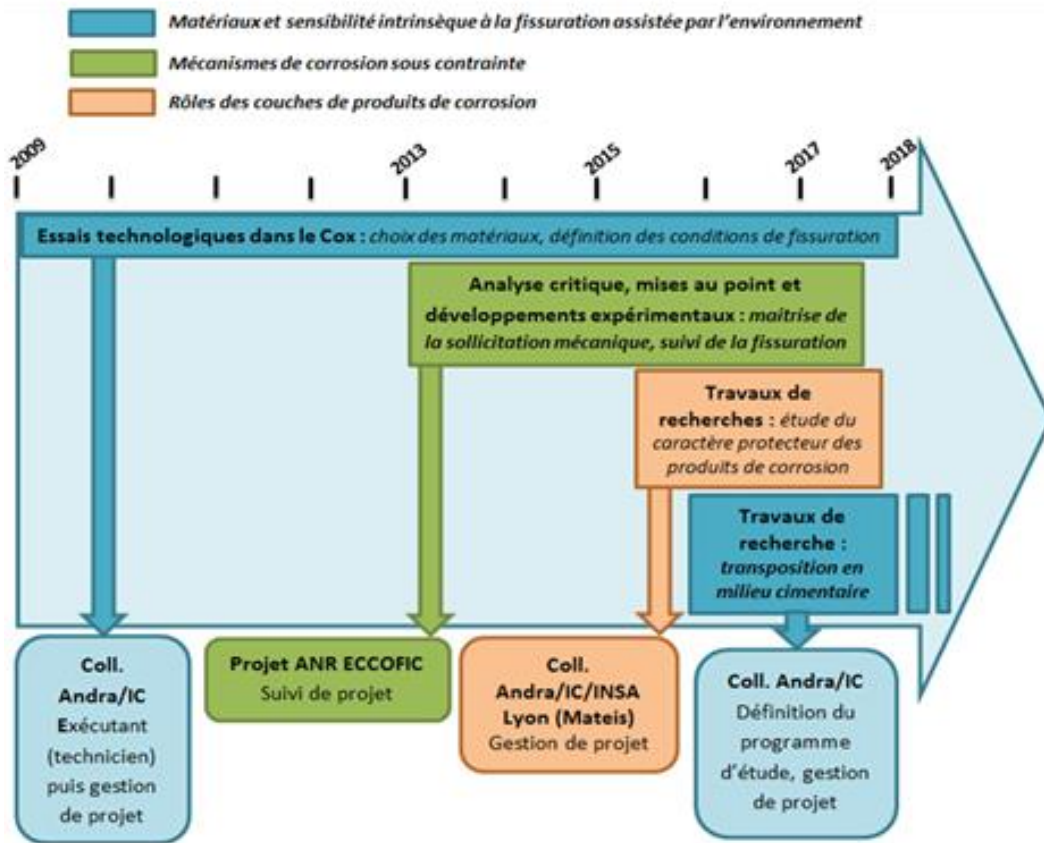


Figure 10 - Phasage des études en lien avec le projet de thèse en VAE

Cette chronologie est également associée à une évolution de mes responsabilités dans l'étude, qui ont démarré par la réalisation des essais dits « technologiques » (chapitre II) et qui concernent désormais la gestion et la supervision des travaux de recherches menés au préalable dans le cadre du projet ANR ECCOFIC (ayant conduit à des évolutions expérimentales importantes), puis dans le cadre de la collaboration Andra-IC-Mateis (chapitre IV). Mon activité a été en effet consacrée dans un premier temps à la réalisation des premiers essais, à partir de 2009, expérience qui m'a permis de développer et d'améliorer certains points techniques (détaillés dans le chapitre III). Le suivi de ces projets et les discussions régulières avec l'Andra et ses experts me permettent aujourd'hui d'avoir un esprit critique plus développé quant aux résultats et au déroulement des expérimentations, d'être force de proposition pour la mise en place d'essais mieux contrôlés et adaptés au concept récemment développé, comme le montrera la suite de ce rapport.

I.D.2. Compétences développées dans le cadre de la recherche

Depuis mes débuts en 2009 en tant que technicien d'essai, j'ai pu acquérir un savoir-faire et un grand nombre de connaissances dans les domaines des matériaux et de la corrosion.

a) Assistant ingénieur (janvier 2012 – décembre 2014)

Durant ces 3 années, mes activités à l'Institut de la corrosion ont été scindées en deux avec d'une part la prise en charge et la réalisation d'essais spécifiques de corrosion et le développement d'un banc d'essais de traction à déformation plastique imposée, et d'autre part le suivi des projets Andra (et la réalisation d'essais dans ce cadre).

- Bilan personnel

Etant issu d'une école d'ingénieur généraliste, à vocation pluridisciplinaire, cette période de travail a été très formatrice, la corrosion étant un domaine très peu abordé dans mon cursus. Cela m'a permis d'acquérir des connaissances spécifiques afin d'être force de proposition dans la suite des programmes d'essais à établir.

b) Ingénieur – Chef de projet (janvier 2015 – en cours)

Depuis 2015, mes activités se sont orientées vers la recherche à travers notamment la participation au programme de recherches multi-partenaires de l'ANR ECCOFIC, détaillé dans le paragraphe suivant. J'ai également participé à l'élaboration d'un programme d'essais Andra conséquent, du fait du nombre d'éprouvettes (plus de 1000), et varié en raison des divers types d'essais envisagés. De plus une collaboration avec le laboratoire Mateis de l'INSA de Lyon a été mise en place.

- Bilan personnel

Ces différents travaux et/ou collaborations m'ont permis de développer des compétences en étroit lien avec la recherche, comme l'étude de la bibliographie, mais également d'approfondir les interprétations des résultats d'essais et d'apporter un regard critique sur la réalisation et/ou les méthodes d'essais. Le chapitre II fait état de la base de mon travail, à savoir les essais de corrosion sous contrainte au contact de l'argile du Callovo-oxfordien ou de l'eau porale. Ces essais ont constitué une base de données importante sur le comportement d'aciers pouvant être utilisés dans le cadre du stockage géologique et m'ont permis d'acquérir bon nombre de connaissances en lien avec la corrosion dans ces milieux. Bien que les interactions roche-acier

ne soient plus totalement au cœur de la problématique du fait de l'évolution du concept de stockage avec injection d'un coulis cimentaire, il en demeure une source de résultats intéressants du point de vue scientifique.

I.D.3. Liste des publications

- Chapitre d'ouvrage

- **N. Bulidon**, M. Frégonèse, C. Duret-Thual, S. Necib, Etude de la résistance à la fissuration assistée par l'environnement d'aciers faiblement alliés en condition de stockage géologique des déchets radioactifs, Hydrogène-matériaux, corrosion sous contrainte, interaction corrosion-déformation – Recueil des Journées Jeunes Chercheurs 2017, (C. Blanc, C. Bosch, S. Dejardin Eds.), Mines ParisTech, Presses des Mines, (2017) pp46-54

- Conférences internationales

- **N. Bulidon**, N. Ochoa, M. Frégonèse, C. Duret-Thual, S. Necib, F. Bumbieler, J.M. Gras, P. Combrade, “Electrochemical synthesis of protective layers on C-steel in bicarbonate solutions”, poster présenté à LTC 2016 (Toronto, juin 2016).
- **Sophia Necib**, Frédéric Bumbieler, C.Duret-Thual, **N.Bulidon**, D.Crusset, P.Combrade, “Assessment of the resistance to environmentally assisted cracking (EAC) of C-steel casing and overpack in the COx claystone”, article pour LTC 2016, co-auteur.
- **N. Bulidon**, M. Frégonèse, C. Duret-Thual, S. Necib, “Study of C-steel resistance to environmentally assisted cracking in radioactive waste disposal conditions”, résumé pour EUROCORR 2017, janvier 2017, présentation en septembre 2017.
- **N. Bulidon**, M. Frégonèse, C. Duret-Thual, S. Necib, “Assessment of the resistance to stress corrosion cracking (SCC) of C-steel casing and overpack in a cementitious bentonite grout material”, résumé pour EUROCORR 2019, janvier 2019, présentation prévue en septembre 2019.

- Présentations diverses

- **N.Bulidon**, Sophia Necib, C.Duret-Thual, D.Crusset, P.Combrade, “Evaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte des matériaux utilisés dans les alvéoles de stockage des déchets radioactifs”, présentation au colloque SF2M « La métallurgie, quel avenir ! » réalisée par C.Duret-Thual, Saint-Etienne, juillet 2016.
- **N. Bulidon**, « Fissuration assistée par l'environnement des aciers peu alliés en situation de stockage géologique des déchets radioactifs », comité de thèse INSA, Lyon, juillet 2016 et juillet 2017.

- **N. Bulidon**, « Study of C-steel resistance to environmentally assisted cracking in radioactive waste disposal conditions », présentation aux Journées ARCOR 2017, Brest, mai 2017.
 - **N. Bulidon**, M. Frégonèse, C. Duret-Thual, S. Necib, « Etude de la résistance à la fissuration assistée par l'environnement d'aciers faiblement alliés en condition de stockage géologique des déchets radioactifs », Journées Jeunes Chercheurs 2017, 13 juin 2017.
 - **N. Bulidon**, « Etude de la résistance à la fissuration assistée par l'environnement d'aciers faiblement alliés », présentation aux Journées doctorants ANDRA, Chatenay-Malabry, 20 juin 2017.
 - **N. Bulidon**, « Programme CSC conteneur-chemisage Principaux résultats 2008-2017 », Groupement de Laboratoires Andra, thématique Mécanique, Chatenay-Malabry, octobre 2017.
 - **N. Bulidon**, « Les essais de corrosion généralisée en présence de matériau de remplissage réalisés dans le cadre du programme de corrosion sous contrainte », Groupement de Laboratoires Andra, thématique Corrosion, Chatenay-Malabry, novembre 2017.
 - **N. Bulidon**, « Fissuration en milieu cimentaire à potentiel imposé – Amorçage et propagation », poster pour école thématique du CNRS M2Corr, Hendaye, octobre 2018.
 - **N. Bulidon**, « Corrosion sous contrainte et fragilisation par l'hydrogène en milieu cimentaire bentonitique », Groupement de Laboratoires Andra, Antony, avril 2019.
 - **N. Bulidon**, M. Frégonèse, C. Duret-Thual, S. Necib, « Etude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte d'aciers au carbone en milieu cimentaire bentonitique », résumé étendu soumis pour les Journées Jeunes Chercheurs 2019, février 2019, présentation prévue le 22 mai 2019.
- Rapports internes
- Rapports IC pour ANDRA :
 - 2014 : NT/894, PV/118,
 - 2015 : PV/265
 - 2016 : PV/070, PV/071, PV/072, PV/073, PV/074, PV/075, PV/370, PV/377, PV/378
 - 2017 : PV/216, PV/244, PV/248, PV/249, PV/250, PV/253, PV/254, PV/255, PV/256
 - 2018 : PV/110
 - 2019 : NT/1107, NT/1108

I.E. Plan du manuscrit

Dans la suite de ce manuscrit (*chapitre II*), une présentation des différentes campagnes d'essais en milieu argileux est réalisée. Il est à noter que de par ma fonction d'exécutant (technicien) pour ces essais, il ne figure pas d'étude bibliographique au début du chapitre à l'inverse des *chapitres IV et V* pour lesquels un travail de recherches a été mené.

Le *chapitre III* est consacré à l'analyse critique réalisée sur les protocoles d'essais ces dernières années et aux améliorations qui en ont découlé.

Les études réalisées du point de vue de la formation de couches de produits de corrosion en milieu argileux et de leur influence sur la résistance à la fissuration font l'objet du *chapitre IV*.

Enfin le *chapitre V* est consacré aux différents travaux réalisés dans le but d'évaluer la sensibilité à la fissuration des aciers en milieu cimentaire bentonitique.

Chapitre II : Essais technologiques dans l'argile du Callovo-Oxfordien (Cox)

Depuis le choix initial du stockage géologique multi-barrières des déchets radioactifs HA à la fin des années 90, le concept a régulièrement évolué au fil des différentes études menées par l'Andra. Si à ce jour les interactions entre les aciers envisagés pour le stockage et les argilites du Callovo-Oxfordien (Cox) ne sont plus aussi évidentes du fait de l'ajout d'une couche cimentaire bentonitique, elles furent le fruit de nombreuses études notamment au sein de l'Institut de la Corrosion visant à évaluer les risques éventuels de corrosion sous contrainte. Elles servirent ainsi à affiner le choix des matériaux et à définir des matériaux dits de référence. Par ailleurs le concept actuel fait certes intervenir une couche cimentaire entre le chemisage et la roche, cependant un contact argile-acier reste une éventualité en cas d'une injection imparfaite du matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA).

Ainsi les aciers au carbone mis en jeu pour le conteneur HA et pour le chemisage pourraient être en contact avec l'argilite du Cox et/ou l'eau porale issue de la re-saturation progressive de la roche dans des conditions oxydantes puis tendant vers un milieu anoxique, conséquence de la consommation de l'oxygène entraînant par ailleurs un accroissement de la pression partielle en hydrogène. En 2008, une étude réalisée dans le cadre de la thèse d'A. Didot [10] a montré la possibilité d'amorçage de fissures sur un acier ferrito-perlitique (structure en bandes) exposé à un mélange d'eau porale de Bure et d'argilites du Cox.

Dans ce chapitre seront ainsi abordés les différents essais qui ont été mis en œuvre de manière à reproduire cet amorçage de fissures et ainsi orienter le choix d'aciers de référence pour le chemisage et le conteneur HA en étudiant leur résistance à l'amorçage et à la propagation de fissures en conditions de stockage géologique profond.

II.A. Matériaux étudiés

Au cours des différentes campagnes d'essais menées entre 2009 et 2017 en milieu argileux, différents aciers au carbone ont été introduits au cours des différentes étapes. On peut les classer en quatre catégories présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 – Désignations et types d'aciers étudiés

Catégories	TMCP		Martensite revenue	
	Essentiellement ferritique			
Nuances	X65 Sour Service ¹ (SS) X65 ¹	P285NH ² P275QT ²	P265 ² P275 ² SA516 ³ API 5L grade B ¹	F22 ⁴
Type de microstructure	Grains fins	Homogène	Bandes	Homogène

¹ Selon norme API 5L (American Petroleum Institute)

² Selon norme EN 10028-3

³ Selon norme ASME

⁴ Selon norme ASTM A182

II.A.1. Les aciers TMCP

Les aciers livrés après traitement thermomécanique sont des aciers qui ont été laminés dans des conditions de températures telles que les transformations microstructurales conduisent à une microstructure à grain fin, telle que la ferrite-perlite fine. Le laminage peut être suivi, en fonction de l'épaisseur des produits et de la nuance visée d'un refroidissement à l'air calme, d'un refroidissement accéléré (cas des nuances de caractéristiques mécaniques élevées et/ou des fortes épaisseurs) ou d'une trempe superficielle suivie d'un auto-revenu (cas des produits de forte épaisseur soumis à un refroidissement accéléré).

Les premiers essais sur un acier de ce type ont été réalisés à partir d'un tube pétrolier « Sour Service » de référence API 5L X65 SS. Il s'agissait d'un tube roulé soudé d'épaisseur 30 mm, avec une structure composée de ferrite et de bainite granulaire à très faible taux de perlite. Il présente une faible teneur en carbone à peine supérieure au maximum de solubilité du carbone dans la ferrite (teneur max. 0,02% à 720°C). La microstructure de cet acier est donnée sur la Figure 11.

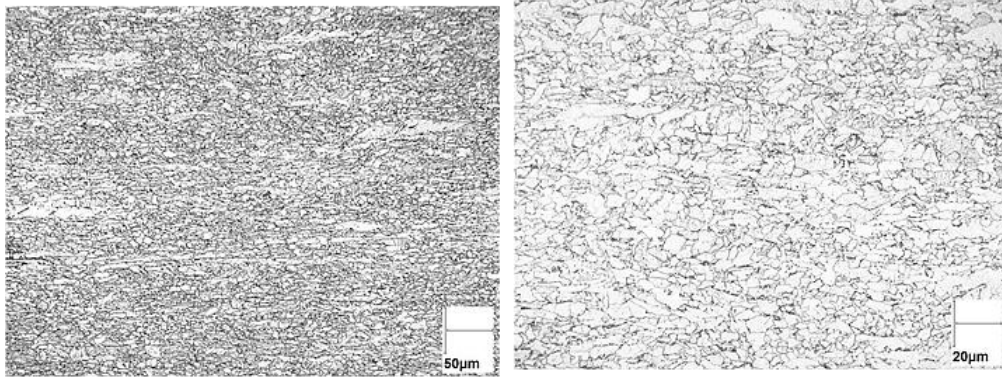


Figure 11 – Microstructure de l'acier API 5L X65 SS – Tube Sour Service

Une analyse chimique de cet acier a été réalisée par spectrométrie d'émission optique. La composition obtenue est donnée dans le Tableau 4. La faible teneur en carbone est ainsi confirmée (0,031%). Par ailleurs des essais mécaniques ont permis de déterminer les caractéristiques mécaniques présentées dans le Tableau 5.

Les essais réalisés sur cet acier s'étant révélés concluants, un tube de la même nuance avec des dimensions différentes (diamètre 800mm, épaisseur 20mm puis 25mm dans une seconde campagne) a ensuite été fourni par l'Andra. Il s'agissait de chemises en acier X65 destinées à équiper les démonstrateurs d'alvéole HA réalisés au Laboratoire souterrain de Meuse / Haute-Marne. La microstructure de cette matière a été analysée et est présentée sur la Figure 12.

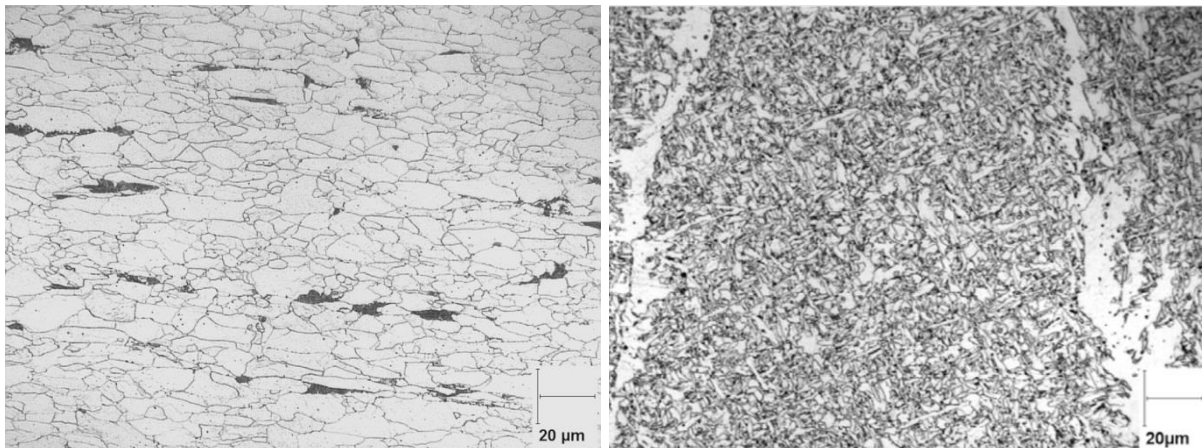


Figure 12 – Microstructure de l'acier API 5L X65 – Tube chemisage Andra (e=20mm), métal de base à gauche, soudure longitudinale à droite

La structure de la seconde nuance d'acier X65 fournie par l'Andra est moins fine que celle du tube Sour Service. Elle est essentiellement ferritique avec quelques plages fines de perlite. La soudure longitudinale de ce tube a également été mise en œuvre dans différents tests. Dans la zone fondue, il s'agit d'une structure brute de solidification essentiellement ferritique (présence de ferrite aciculaire et faible taux de perlite).

Sa composition chimique est donnée dans le Tableau 4.

Tableau 4 - Composition chimique des deux aciers X65 testés

Eléments (% masse)		C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Al
API 5L X65 SS		0,031	1,38	0,285	0,008	0,001	0,193	0,034	0,399	0,023	-
API 5L X65	Métal de base	0,041	1,33	0,33	0,009	0,002	0,029	0,056	0,041	0,015	-
	Soudure longitudinale	0,037	1,44	0,43	0,014	0,004	0,037	0,046	0,032	0,18	0,02

Des essais mécaniques ont été menés de manière à déterminer les caractéristiques mécaniques des différentes zones du tube (métal de base et soudure longitudinale). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5. Les éprouvettes ont été prélevées dans le sens travers (circonférentiel) correspondant à la direction de sollicitation maximale attendue in situ sur le chemisage (cf. chapitre I).

Tableau 5 – Caractéristiques mécaniques des différentes zones du chemisage en acier X65

Aciers		Limite élastique Rp0,2 (MPa)	Résistance mécanique (MPa)	Allongement à rupture (%)
API 5L X65 SS		535	580	20
API 5L X65	Métal de base (sens travers)	535	583	24
	Soudure longitudinale	500	577	17

L'acier API 5L X65 a été testé dans de très nombreuses conditions, détaillées dans ce manuscrit, et fait aujourd'hui office de référence en ce qui concerne le chemisage de l'alvéole HA. La formulation Sour Service (API 5L X65 SS) a été la première testée du fait de sa disponibilité à l'Institut de la Corrosion (essais 1 à 5 du Tableau 12). L'Andra a ensuite approvisionné un tube X65 d'où les deux appellations présentes dans ce manuscrit (X65 SS et X65).

II.A.2. Les aciers ferrito-perlitiques avec structure en bande

La structure en bandes est caractérisée par la présence de bandes perlitiques alternées avec des bandes ferritiques. Les structures en bandes dans les aciers proviennent des conditions de laminage et traitements thermiques et également d'hétérogénéités de composition à l'échelle microscopique apparaissant lors de la solidification. Lors du refroidissement, cette hétérogénéité va aboutir à des ségrégations, les zones ségrégées étant ensuite affectées par les traitements thermomécaniques.

Quatre aciers de ce type ont pu être testés lors des premières campagnes d'essais de corrosion sous contrainte dans l'argilite du COx (matières présentées sur la Figure 13) :

- **une couronne soudée en P265** utilisée pour montrer la faisabilité du soudage du couvercle du conteneur HA par faisceau d'électrons. Ce matériau présente une structure en bandes et a donné lieu à des amorces de fissures de l'ordre de 200 μm au cours d'un essai de longue durée réalisé au CEA dans un mélange 50 % eau de Bure – 50% argilite broyée [10].
- **un morceau de tube sans soudure en acier satisfaisant aux exigences de l'API grade B** – coulée n° 100436.
- **un acier de type P275 NL1** – coulée n° 503070.
- **un morceau de tôle laminée en acier de type SA 516** (équivalent X42), résistant au test HIC (Hydrogen Induced Cracking) suivant le standard NACE TM0284.



Figure 13 - Aciers ferrito-perlitiques avec structure en bande (de haut en bas et de gauche à droite : P265, API5L grade B, P275NL1, SA516)

La microstructure des différents aciers ainsi que leurs duretés et limites d'élasticité sont indiquées dans le Tableau 6. Les compositions chimiques sont indiquées dans le Tableau 7.

Tableau 6 - Microstructure et caractéristiques mécaniques des différents aciers

Nuance	Microstructure	Limite d'élasticité Rp0,2 (MPa)	Dureté HV ₁₀
P265	Structure ségréguée en bandes grossières ferrite + perlite	271	129
P275NL1	Structure en bandes fines, ferrite + perlite, distribution plus fine de la perlite	321	125
Tube API grade B	Structure en bandes fines, ferrite + perlite, distribution plus fine de la perlite	264	124
Tôle SA 516	Structure en bandes (plus fines que P265), bainitique avec des plages ferrito-perlitique,	346	151

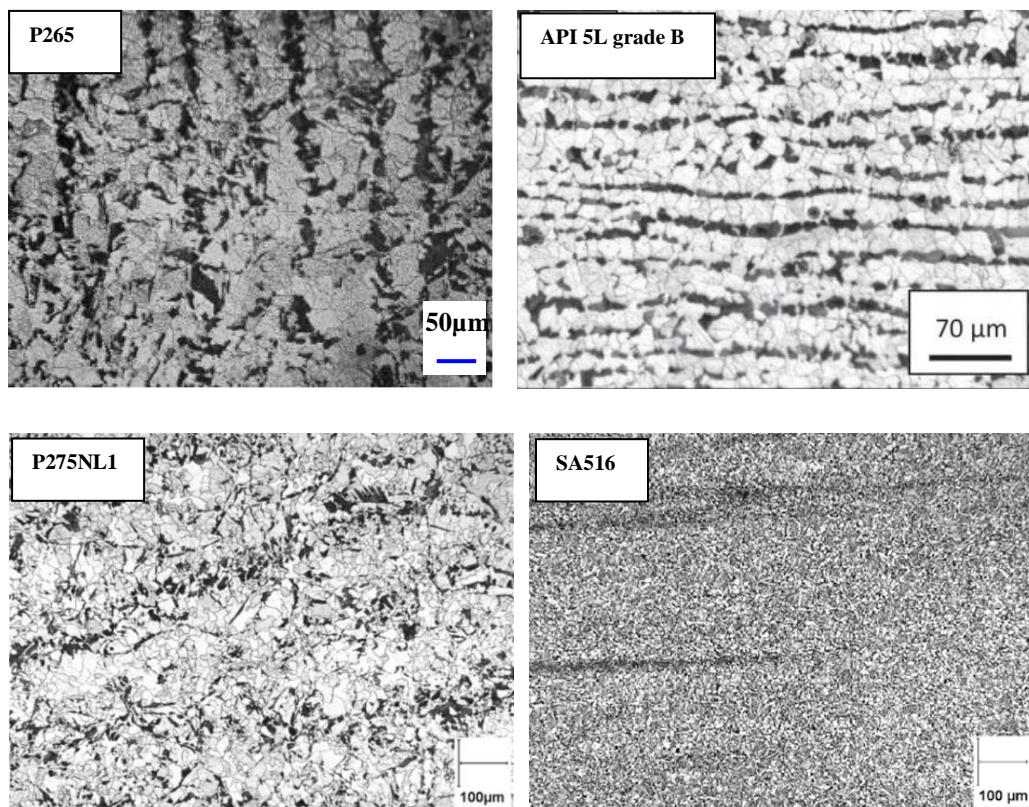


Figure 14 - Microstructure des aciers ferrito-perlitiques avec structure en bande

Tableau 7 – Compositions chimiques des différents aciers

	Eléments	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	V	Ti
% masse	P265	0,116	1,19	0,286	0,012	0,001	0,015	0,032	0,024	0,007	0,001	0,009
	P275NL1	0,090	1,060	0,100	0,014	0,003	0,014	0,020	0,019	0,001	0,001	0,001
	Grade B	0,133	0,92	0,229	0,005	0,003	0,049	0,093	0,032	0,010	0,003	0,001
	SA516	0,170	1,16	0,370	0,009	0,001	0,133	0,028	0,036	0,010	0,000	0,003

Les différents résultats (détaillés dans la suite de ce chapitre) obtenus sur ces nuances à microstructure en bandes ont conduit à orienter le choix des matériaux vers des structures plus homogènes.

II.A.3. Les aciers ferrito-perlitiques à structure homogène

A ce jour deux aciers ferrito-perlitiques à structure très homogène ont été envisagés dans la conception du conteneur HA. Il s'agit du P285NH qui a subi un traitement thermique de normalisation et du P275QT qui lui est trempé et revenu (Quenched and Tempered).

Ces matériaux ont été approvisionnés par l'Andra sous forme de portions de maquette de conteneur HA (diamètre 600mm, épaisseur 60mm).

Les caractéristiques mécaniques et les microstructures de ces deux matériaux ont été déterminées. Elles sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 - Microstructure et caractéristiques mécaniques des aciers P285NH et P275QT

Nuance	Microstructure	Limite d'élasticité Rp0,2 (MPa)	Résistance mécanique (MPa)	Allongement (%)	Dureté HV ₁₀
P285NH	Structure ferrito-perlitique	299	482	35	140
P275QT	Structure ferrito-perlitique (plus fine et homogène que le P285NH)	336	495	39	140

La Figure 15 présente la microstructure de ces deux nuances. Il est ainsi possible d'observer la différence de taille de grain entre les deux nuances. Le taux de perlite est équivalent mais la répartition est plus fine et plus homogène pour la nuance P275QT.

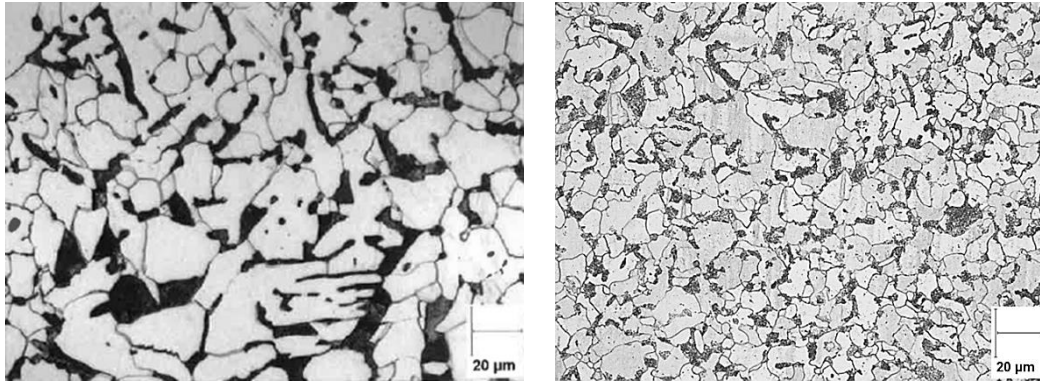


Figure 15 – Microstructure ferrito-perlitiques (P285NH à gauche et P275QT à droite)

De manière analogue à tous les matériaux testés au cours des différentes campagnes d'essais, une analyse de la composition chimique a été effectuée (Tableau 9).

Tableau 9 - Composition chimique des aciers P285NH et P275QT

	Eléments	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Nb
% masse	P285NH	0,15	1,03	0,25	0,006	0,001	0,073	0,081	0,067	0,021	-
	P275QT	0,16	1,19	0,21	0,006	0,002	-	0,070	0,046	0,010	0,035

II.A.4. L'acier F22

La nuance F22 est un acier faiblement allié contenant nominaleme nt 2,25% de chrome. Cet alliage est largement utilisé dans des applications pétrolières pour les connecteurs, les dispositifs de suspension et les vannes d'arrêt des têtes de puits. Les niveaux de dureté jusqu'à 22 HRC sont approuvés selon la norme ISO 15156-NACE MR0175. Les propriétés mécaniques de cette nuance sont supérieures à celles des aciers ferrito-perlitiques : 576 MPa pour la limite d'élasticité, 697 MPa pour la résistance mécanique, 22% d'allongement à la rupture et une dureté de 230 HV (20 HRC). La microstructure est de nature martensite revenue. Elle est présentée sur la Figure 16.

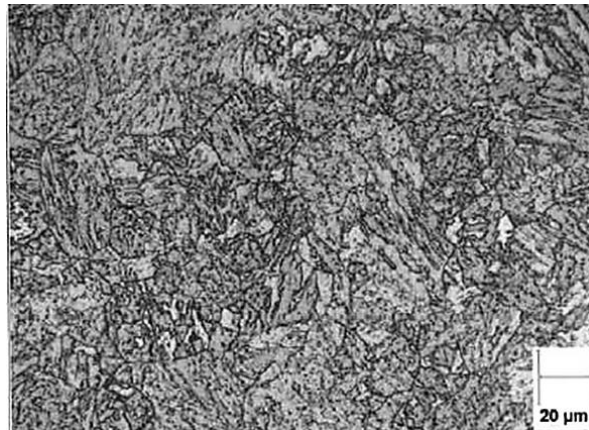


Figure 16 – Microstructure de l'acier F22 (maquette conteneur HA)

Le résultat de l'analyse chimique effectuée sur cette nuance est donné dans le Tableau 10.

Tableau 10 – Composition chimique de l'acier F22 (maquette conteneur HA)

Eléments	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
% masse	0,12	0,51	0,27	0,006	0,001	2,38	1,04	0,23	0,01

La composition chimique de cet alliage (présence de chrome) laissait entrevoir une bonne résistance à la corrosion. Cette faculté est présentée dans ce chapitre, néanmoins elle s'est accompagnée d'une certaine sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène qui a conduit à éliminer cet acier des nuances potentielles pour le conteneur HA.

II.B. Milieux étudiés

Le milieu d'essai est analogue à celui des essais réalisés dans le cadre de la thèse d'A. Didot [10]. Il est constitué de 50 % de solution représentative de l'eau de Bure et de 50 % d'argilite broyée. Deux zones de solution sont présentes dans l'enceinte d'essai : une zone que l'on pourrait qualifier de « boue » (dénommée « argilite » dans la suite) et une zone « solution » avec particules en suspension (dénommée « surnageant » dans la suite).

La solution synthétique de Bure en équilibre avec l'argilite à 90°C a été réalisée à partir de la procédure fournie par le CEA [39]. La composition chimique de cette solution (sels alcalins, alcalino-terreux, espèces carbonatées) est présentée dans le Tableau 11.

Tableau 11 - Composition de l'eau synthétique de Bure

Sels utilisés		Concentration (mmol/L)	Masse (g) pour 1L de solution mère
Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O	Sulfate de sodium	10	3,2219
KCl	Chlorure de potassium	0,96	0,0716
CaCl ₂ , 2H ₂ O	Chlorure de calcium	10	1,4702
MgCl ₂ , 6H ₂ O	Chlorure de magnésium	2,5	0,5083
SrCl ₂ , 6H ₂ O	Chlorure de strontium	0,17	0,0453
NaCl	Chlorure de sodium	14,7	0,8591
Na ₂ SiO ₃ , 5H ₂ O	Silicate de sodium	0,84	0,1604 pour 900 mL
NaHCO ₃	Bicarbonate de sodium	2,62	0,1981 pour 900 mL

La solution désaérée a été introduite dans les enceintes d'essais préalablement désaérées par un balayage d'argon. Pendant toute la durée d'essai une couverture gazeuse a été maintenue par bullage de gaz dans le ciel gazeux d'un mélange composé de 79,5% d'azote, 20% d'hydrogène et de 5000 ppm de dioxyde de carbone (à noter que lors du premier essai l'injection de gaz s'était faite dans la solution).

La totalité des essais a été réalisée à 90°C à pression atmosphérique ce qui, compte tenu de la pression partielle de vapeur saturante (0,7 bar environ à 90°C), engendre une atmosphère gazeuse contenant 0,0015 bar de CO₂ et 0,06 bar d'hydrogène. Cette teneur en dioxyde de carbone est très certainement bien inférieure à celle de l'alvéole de stockage, mais elle a servi de référence et a été maintenue au cours des différentes campagnes de manière à pouvoir comparer les résultats.

II.C. Protocoles expérimentaux

Afin de prendre en compte le caractère peu fissurant des aciers au carbone ou faiblement alliés, les programmes expérimentaux ont été menés sur des durées longues (4000 et 8000 heures, durées qui avaient permis l'observation de défauts dans des conditions similaires) selon deux axes distincts : l'étude de l'amorçage et de la propagation de fissures. Par ailleurs la corrosion a également été étudiée au travers d'une multitude de mesures gravimétriques conduisant à l'élaboration d'une base de données solide du point de vue des vitesses moyennes de corrosion. Les mesures gravimétriques sont par ailleurs utiles pour comparer, à l'aide d'échantillons de composition voisine, les résultats obtenus dans des conditions identiques mais dans des enceintes différentes.

Les essais ont été réalisés dans des cellules en verre de grandes capacités (de 30 à 60 litres) chauffées de manière homogène (bac de sable sous l'enceinte et collier chauffant sur les parois latérales). Dans tous les essais les éprouvettes ont été réparties entre les deux zones distinctes, boue et solution ; environ deux tiers des éprouvettes dans la phase argileuse (boue) et un tiers dans la solution surnageante (solution). Une photographie du dispositif avant essai est présentée sur la Figure 17.

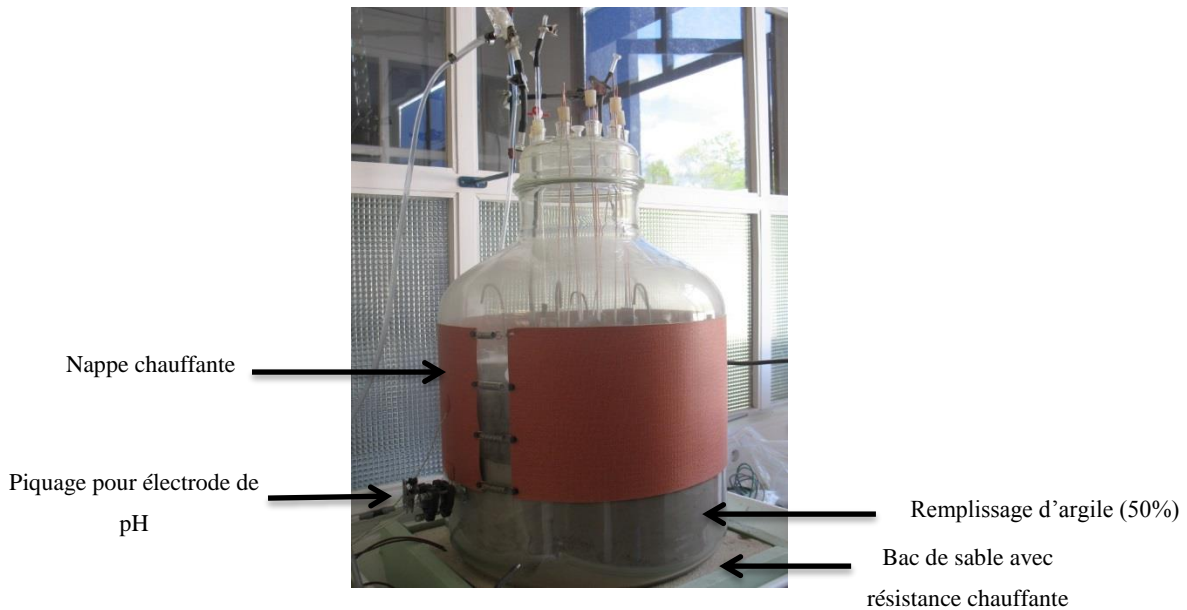


Figure 17 – Dispositif expérimental (enceinte de 60 litres)

II.C.1. Mesure des vitesses de corrosion

Excepté le tout premier essai réalisé à l'Institut de la Corrosion en 2009 pour lequel le protocole était encore en développement, le protocole expérimental visant à étudier les vitesses de corrosion a été reproduit lors des différentes campagnes. Des coupons rectangulaires (35x25x3 mm le plus souvent) de chacune des nuances ont été usinés et polis avant essai de manière à avoir un état de surface comparable au cours des différents essais (polissage au papier SiC, grade 1200). Quelques échantillons ont également été testés après polissage électrolytique (échantillon en tant qu'anode dans un bain d'électrolyte spécifique parcouru par un courant électrique continu) de manière à évaluer l'influence de l'érouissage superficiel sur la vitesse de corrosion.

Afin d'assurer une bonne reproductibilité des mesures un nombre minimum d'échantillons de chaque type a été introduit dans chacune des phases (5 coupons dans l'argilite et 5 coupons dans le surnageant). Ils ont été disposés dans un panier en acier inoxydable (316L), suspendus sur une tige en acier inoxydable également recouverte de gaine en Téflon de manière à éviter tout couplage galvanique. Une vue d'un panier contenant 10 coupons avant essai est présentée sur la Figure 18.



Figure 18 – Coupons destinés aux mesures gravimétriques avant essai

En tenant compte de la surface totale de l'échantillon qui est exposée au milieu, la vitesse moyenne peut être déduite de la formule suivante :

$$\text{Vitesse de corrosion} = \frac{K * W}{A * t * \rho}$$

Avec :

K : constante = $8,76 \cdot 10^7$ pour une vitesse en microns par an ($\mu\text{m}/\text{an}$)

W : perte de masse en grammes

A : surface exposée en cm^2

t : durée d'exposition en heures

ρ : masse volumique en g/cm^3

D'après l'équation précédente il convient de déterminer pour chaque échantillon la perte de masse qu'il a subi. Pour se faire, en fin des essais après quelques observations, les échantillons sont décapés dans une solution d'acide chlorhydrique inhibé (solution C.3.5 de la norme ASTM G1 [40]) dans un bac à ultrasons. La durée de décapage est d'environ 10 minutes. Des périodes successives peuvent être réalisées selon l'adhérence des produits de corrosion de manière à obtenir la perte de masse réelle de l'échantillon. Cette perte de masse rapportée à la surface totale exposée de l'échantillon permet de calculer une vitesse moyenne, parfaitement adaptée aux phénomènes de corrosion généralisée. En revanche, dans le cas d'une corrosion localisée affectant une fraction de la surface, il convient de déterminer la surface affectée par la corrosion et de l'utiliser dans le calcul de la vitesse de corrosion afin d'avoir un résultat significatif.

II.C.2. Protocole des essais d'amorçage en CSC

Afin d'évaluer la sensibilité à l'amorçage de fissures des éprouvettes de traction ont été usinées. Il s'agissait soit d'éprouvettes lisses (schéma représentatif sur la Figure 19), en particulier pour l'étude des zones soudées dont l'hétérogénéité des microstructures rend l'usinage précis des entailles compliqué, soit d'éprouvettes entaillées (schéma de la Figure 20). Les entailles ont pour but de créer des conditions de contraintes locales triaxiales favorisant l'amorçage de fissures. Les contraintes appliquées ont été déterminées sans tenir compte de la présence ou non d'une entaille, seule la section du fond d'entaille a été prise en compte (effet de concentration de contrainte non considéré). De plus, le prélèvement des éprouvettes a été effectué perpendiculairement au sens longitudinal des différentes maquettes ou tubes qui ont été approvisionnés, correspondant à la direction de la contrainte principale majeure attendue en situation de stockage pour les 2 composants (chemisage et conteneur).

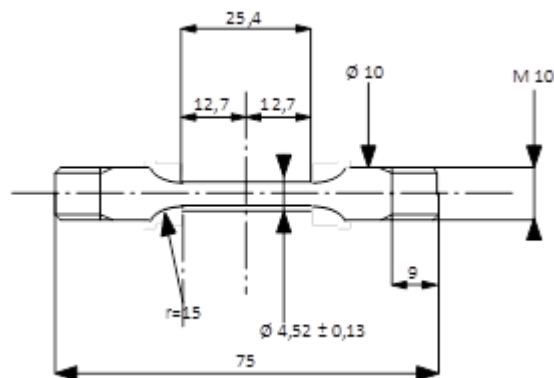


Figure 19 – Schéma d'une éprouvette de traction lisse

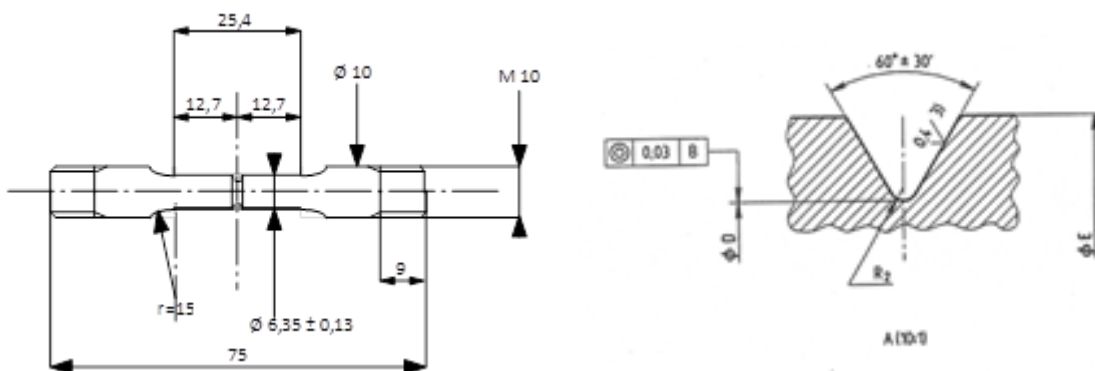


Figure 20 – Schéma d'une éprouvette de traction entaillée

Les éprouvettes de traction ont été mises en contrainte dans des montages à ressort spécifiques, conçus pour cette étude (une vue du dispositif est donnée sur la Figure 21). Le maintien en charge de chaque éprouvette est assuré par un ressort dont la raideur est telle qu'elle permet

d'appliquer des forces de l'ordre de 9000 N environ, ce qui compte tenu de la géométrie des éprouvettes, permet d'appliquer des contraintes comprises entre 550 MPa et 600 MPa.

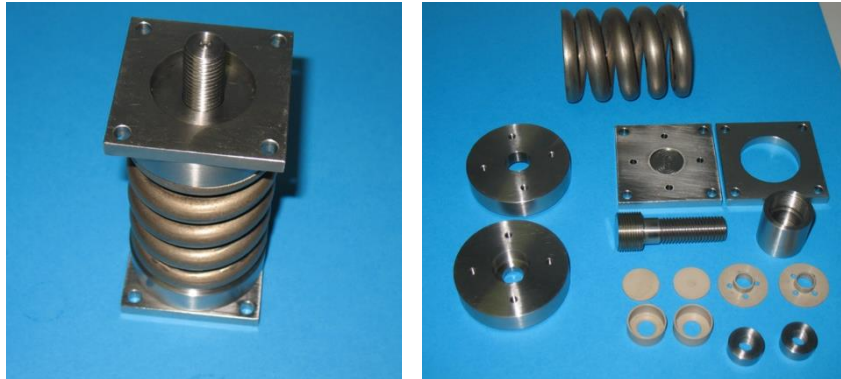


Figure 21 – Montage à ressort pour éprouvette de traction

Toutes les pièces métalliques de maintien ont été usinées en acier inoxydable 304L. Deux écrous de fixation sont en acier E24 isolés du montage par des éléments en PEEK (polyétheréthercétone).

La mise en contrainte de l'éprouvette s'effectue en deux temps. Tout d'abord, au moyen d'une presse hydraulique le ressort est comprimé de manière à atteindre la contrainte visée en utilisant la formule suivante :

$$F = k \times x$$

Avec F : force en Newtons (N)
K : raideur du ressort en N/mm
x : déplacement du ressort en mm

Ainsi une fois le ressort comprimé, un écrou de maintien est serré sur le montage et le relâchement de la presse hydraulique engendre un équilibre de charge entre le ressort et l'éprouvette.

Compte tenu que la force appliquée est directement liée à un déplacement (celui du ressort), un allongement de l'éprouvette conduit inexorablement à une relaxation plus ou moins importante selon le niveau de chargement. Ainsi la méthode est très bien adaptée pour des contraintes inférieures à la limite d'élasticité. Pour des efforts de niveau supérieur, notamment pour des niveaux de contrainte de 120% de la limite d'élasticité, la contrainte obtenue est alors minorée. Pour pallier cette faille, un nouveau dispositif de chargement a été mis au point ces dernières années à l'Institut de la Corrosion qui sera décrit dans le chapitre III).

II.C.3. Protocole des essais de propagation en CSC

Afin d'étudier la propagation de fissures, des éprouvettes de la mécanique de la rupture, décrites dans la norme ISO7539-9 [41] sont régulièrement utilisées. Compte tenu des dimensions et de la géométrie des matériaux à tester deux types d'éprouvettes (CT8 et CT10) ont été mises en œuvre au cours des différentes campagnes d'essais. Les dimensions des éprouvettes sont indiquées sur le schéma de la Figure 22.

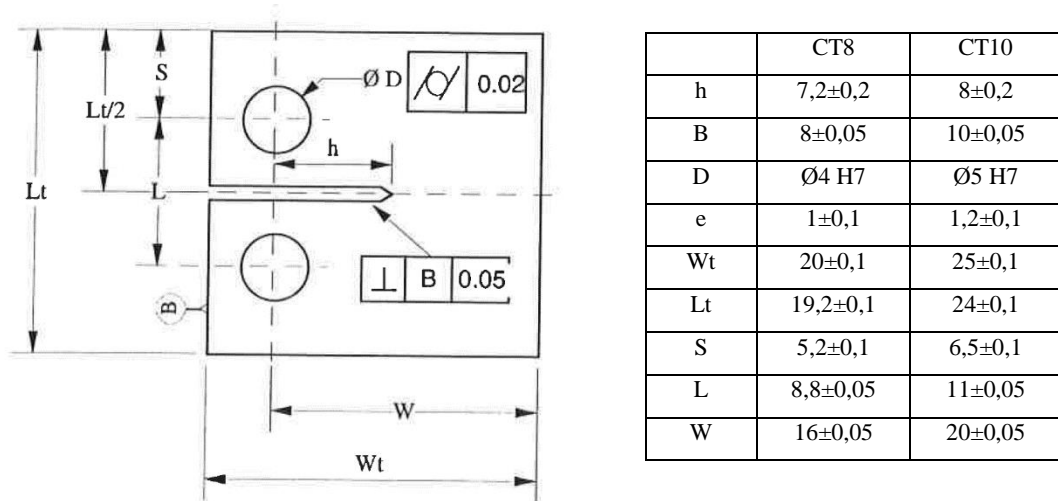


Figure 22 – Plan d'usinage d'éprouvettes CT (dimensions données en mm)

Pour toutes les maquettes de conteneur HA des éprouvettes CT10 ont été utilisées, usinage rendu possible par l'épaisseur importante de ces maquettes (entre 60 et 100 mm). En revanche pour ce qui est de l'API 5L X65, des éprouvettes CT8 ont dû être envisagées en raison de l'épaisseur relativement faible du tube. Pour ce qui est de l'orientation des éprouvettes, elles ont été usinées en orientant l'entaille mécanique de l'intrados vers l'extrados du tube avec propagation en direction de l'extrados. Un schéma de prélèvement est présenté sur la Figure 23.

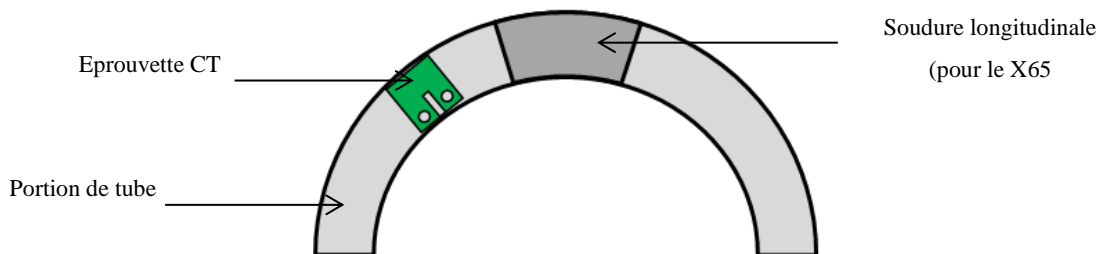


Figure 23 – Illustration de l'orientation choisie pour le prélèvement des éprouvettes CT

D'une manière similaire à ce qui a été réalisé pour les éprouvettes de traction, des montages spécifiques en acier inoxydable (vue du montage sur la Figure 24) permettant l'immersion d'un grand nombre d'éprouvettes dans la même cellule d'essais, ont été développés. Ils permettent d'atteindre des facteurs d'intensité de contrainte de l'ordre de $40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, ce qui est supérieur au facteur maximal admissible sur ce type d'éprouvettes pour assurer la validité des hypothèses de calcul de la mécanique linéaire de la rupture. La norme ISO7539-9 [41] précise que la longueur de la fissure a doit être telle que la condition de prédominance d'un régime de déformation plane soit remplie, c'est-à-dire :

$$a \geq 2,5 \left(\frac{K_I}{R_{p0,2}} \right)^2$$

Si l'on prend pour exemple l'acier X65, qui a une limite d'élasticité ($R_{p0,2}$) de 535 MPa, pour un facteur d'intensité de contrainte de $40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ il faudrait alors que la longueur de fissure a soit supérieure ou égale à 14 mm environ quand le maximum atteignable du fait de la géométrie du tube est de 10 mm. Néanmoins les essais ont été réalisés à différents niveaux de facteur d'intensité de contrainte pour établir un comparatif entre les différents aciers testés du point de vue de la sensibilité à la propagation de fissure.

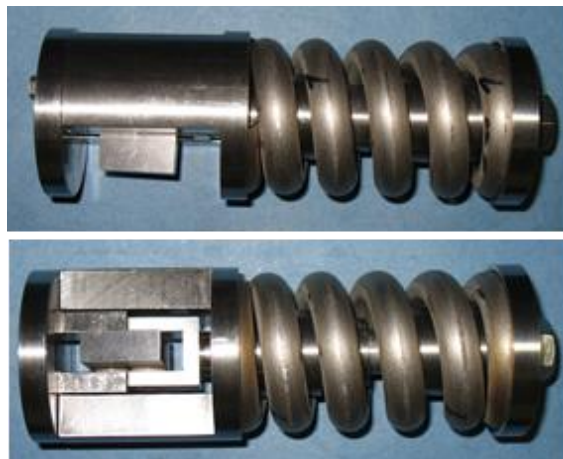


Figure 24 – Montage de mise en contrainte d'éprouvette CT (avec éprouvette)

II.D. Résultats

Depuis 2009, de nombreuses campagnes d'essais ont été menées en milieu argileux (argile et solution) de manière à étudier la sensibilité à la fissuration des différents aciers en conditions de stockage géologique profond. Un résumé est présenté dans le Tableau 12.

Tableau 12 – Programmes d'essais en milieux argileux 2009-2017

Essai	Matériaux testés	Durée	Conditions (classiques sauf indications contraires)
Première série de matériaux			
1	P265 : MB et soudure P275, tôle SA516, API 5L Gr. B	4000h	Traction ép. lisses et entaillées : 80% et 120% de Rp0,2 CT à 40MPa√m
P265 et matériaux « intermédiaires »			
2	P265 Maquette P275 : MB et soudure X65 Sour service	8000h	Amorçage Traction ép. lisses (soudure) et entaillées 80% et 120% de Rp0,2
3	P265 Maquette P275 : MB et soudure X65 Sour service	4000h	Propagation CT : 15 et 40MPa√m
4	Maquette P275 X65 Sour service	8000h	Propagation CT : P275 15 et 40MPa√m CT : X65 10, 20, 30 et 40MPa√m
Matériaux « intermédiaires » - Essais avec suivi microbiologique			
5.1	Maquette P275 X65 Sour service	8000h	Milieu « standard » Traction ép. lisses entaillées : 80% et 120% de Rp0,2 CT : 15, 30 et 40MPa√m
5.2	Maquette P275 X65 Sour service	8000h	Milieu « stérile » Traction ép. lisses entaillées : 80% et 120% de Rp0,2
5.3	Maquette P275 X65 Sour service	8000h	Milieu « inoculé » - bactéries sulfurogènes Traction ép. lisses entaillées : 80% et 120% de Rp0,2
Matériaux optimisés – X65 (ANDRA), P275QT, P285NH, F22 et SA516 (ONDRAF, Belgique)			
6	X65 : MB et soudure longitudinale F22 (chute CNIM)	8000h	Amorçage Traction ép. entaillées 80, 90, et 120% Rp0,2
7	X65 : MB et soudure longitudinale	4000h	Propagation CT : 15, 20 et 40MPa√m
8	P285NH (maquette) F22 (maquette)	8000h	Amorçage Traction ép. entaillées 80, 90, et 120% Rp0,2
9	P285NH (maquette) F22 (maquette)	4000h	Propagation CT : 15, 20 et 40MPa√m
10	SA516	8000h	Amorçage Traction ép. entaillées 80, 90, et 120% Rp0,2
11	SA516	4000h	Propagation CT : 15, 20 et 40MPa√m
12	X65 – Soudure circonférentielle P275QT	8000h	Amorçage Traction ép. entaillées 80, 90, et 120% Rp0,2
13	X65 – Soudure circonférentielle P275QT	4000h	Propagation CT : 15, 20 et 40MPa√m

L'expérience des essais effectués au cours de la thèse de A. Didot [10] et le premier essai réalisé à l'Institut de la Corrosion [42] ont permis de valider certains développements :

- l'utilisation de montages à ressort pour l'application de charges

- l'amorçage de la fissuration est un phénomène lent qui nécessite des durées d'essais très longues, au minimum de 8000 h,
- l'amorçage est plus rapide sur éprouvettes entaillées que sur éprouvettes lisses,
- la propagation de fissures pré-existantes se produit plus rapidement, au moins dans les conditions les plus sévères qui semblent être l'exposition dans l'argile (boue).

Les différents essais réalisés ces dernières années ont permis de constituer une base de données solide vis-à-vis du comportement des matériaux en milieux argileux en se basant sur les constats énoncés ci-dessus. Afin d'exploiter le plus efficacement possible ces résultats, il convient de les présenter selon 3 axes :

- Les données physico-chimiques
- Les vitesses de corrosion calculée à partir de mesures gravimétriques (valeurs moyennes)
- L'amorçage de fissures lors d'essais longues durées (8000 heures)
- La propagation de fissures (4000 heures)

II.D.1. Données physico chimiques

II.D.1.1. Evolution du pH

Les mesures de pH en milieux argileux sont relativement bruitées, la mesure étant réalisée en continu au travers d'un piquage dans la partie « argile » du réacteur (un exemple de suivi continu est donnée sur la Figure 25).

D'une manière générale les valeurs de pH obtenues sont comprises entre 6.5 et 8 (6.5 valeur initiale, avec montée lente vers 7.5-7.8). Le transitoire acide oxydant, observé par ailleurs lors d'un essai in situ [12] (Centre de Meuse/Haute-Marne, Bure) en conditions bi-phasiques (eau + gaz) n'a jamais été mis en évidence lors de l'ensemble des essais réalisés en milieu anoxique, à l'Institut de la Corrosion, avec de l'argile concassée. Lors de cet essai mis en œuvre dans le laboratoire souterrain du site de Cigéo, un pH de l'ordre de 4,5 avait été observé après environ 200 jours [12]. D'autres essais in situ ont mis en évidence un transitoire acide oxydant avec un pH minimal de 5,5. L'origine du transitoire acide oxydant est attribuée à l'oxydation de la pyrite contenue dans le COx.

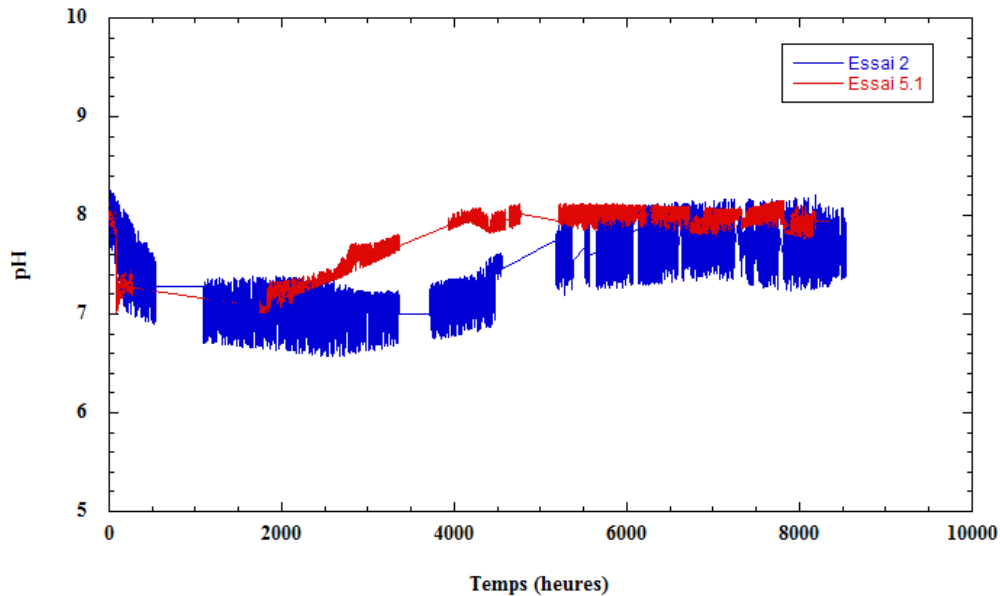


Figure 25 – Suivi en continu du pH sur les essais d’amorçage 2 et 5.1 (durées d’environ 8000 heures)

Concernant les essais en laboratoire réalisés à l’Institut de la Corrosion, l’argilite utilisée provient de creusement d’alvéoles au laboratoire souterrain de Meuse / Haute-Marne mais la granulométrie est différente selon les essais. Ainsi lors de l’essai n°1 (à gauche sur la Figure 26) il s’agissait de poudre très fine issue directement du creusement. Pour les essais 2 à 5.3, l’argile a été livrée sous forme de blocs concassés manuellement, la granulométrie étant alors de l’ordre de 1-30 mm (au centre sur la Figure 26). Enfin depuis 2014 lorsqu’une quantité conséquente d’argile a été livrée à l’Institut de la Corrosion, la décision de broyer l’argile mécaniquement a été prise ce qui a permis d’obtenir une granulométrie d’environ 0-4 mm (à droite sur la Figure 26).



Figure 26 – Illustration des différentes granulométries des argilites utilisées

Il n'a pas été possible de suivre l'évolution du pH dans l'enceinte de l'essai n°1. Un essai a été effectué ultérieurement pour évaluer le comportement de la solution eau de Bure/ argilite dans les conditions d'essai, notamment l'évolution du pH en tout début d'essai. Le pH reste basique (7,8 mesuré avec une électrode refroidie). Le pH mesuré après essai longue durée à température ambiante était de 7,3.

Le graphe de la Figure 27 permet de rendre compte des différents pH mesurés au cours de toutes les campagnes d'essais en milieu argileux. Il est à noter que lors des premiers essais (essais 2 à 5.3) effectués avec de l'argile grossièrement broyée (manuellement) le minimum de pH (de l'ordre de 6,8) est généralement supérieur à celui observé pour les essais suivants (autour de 6,5). Une hypothèse permettant d'expliquer cette légère différence de comportement est une oxydation favorisée dans le cas de l'argile fine. Cependant les valeurs sont tout de même restées assez éloignées de celles observées in situ au laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne lors du transitoire acide. Ce graphe permet par ailleurs de démontrer une certaine reproductibilité des conditions d'essais et ainsi avoir un comparatif cohérent du point de vue des résultats.

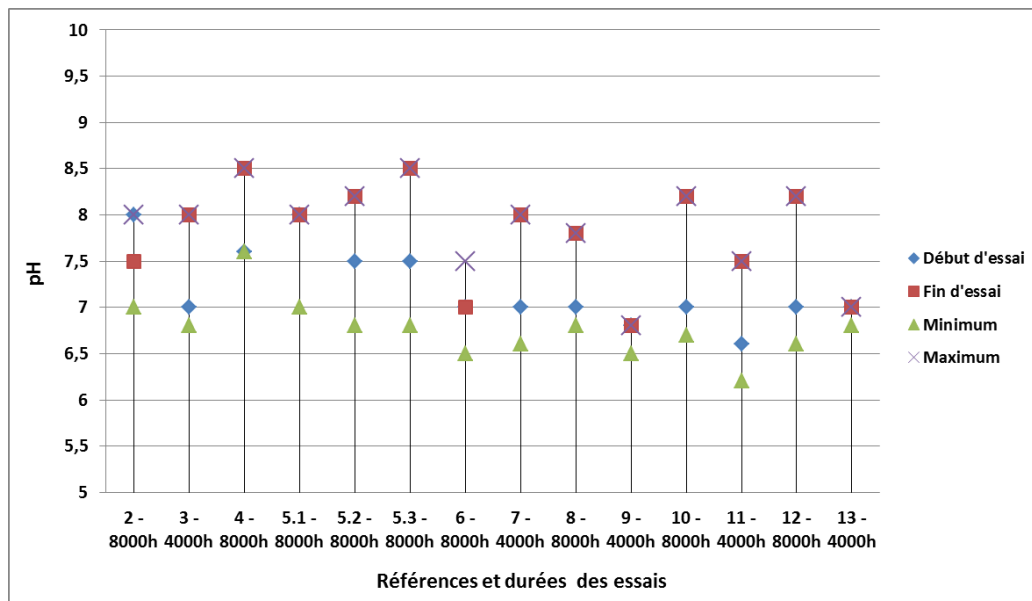


Figure 27 – Mesures de pH en milieu argileux

En prenant compte un très grand nombre de mesures de pH au cours des différents essais, une évolution modèle a pu être établie (Figure 28). En effet, sur la quasi-totalité des essais, le pH de démarrage se situe entre 7 et 7,5, et le minimum intervient lors des 1000 premières heures, valeur de l'ordre de 6,5. L'oxydation des argilites peut expliquer cette phase du fait du piégeage de l'oxygène sous forme de poches dans les nombreux montages à ressort présents dans l'enceinte d'essais. Cette première phase conduit vraisemblablement à une corrosion des aciers

au carbone présents dans le milieu, induisant de ce fait la production de produits de corrosion et par conséquent une augmentation du pH. Cette seconde phase se termine au bout de 4000 heures environ. Pour ce qui est des 4000 heures suivantes (pour les essais sur 8000 heures minimum), le pH n'évolue plus beaucoup et la valeur maximale mesurée est généralement celle obtenue en toute fin d'essai, très proche de celle relevée après 4000 heures d'immersion.

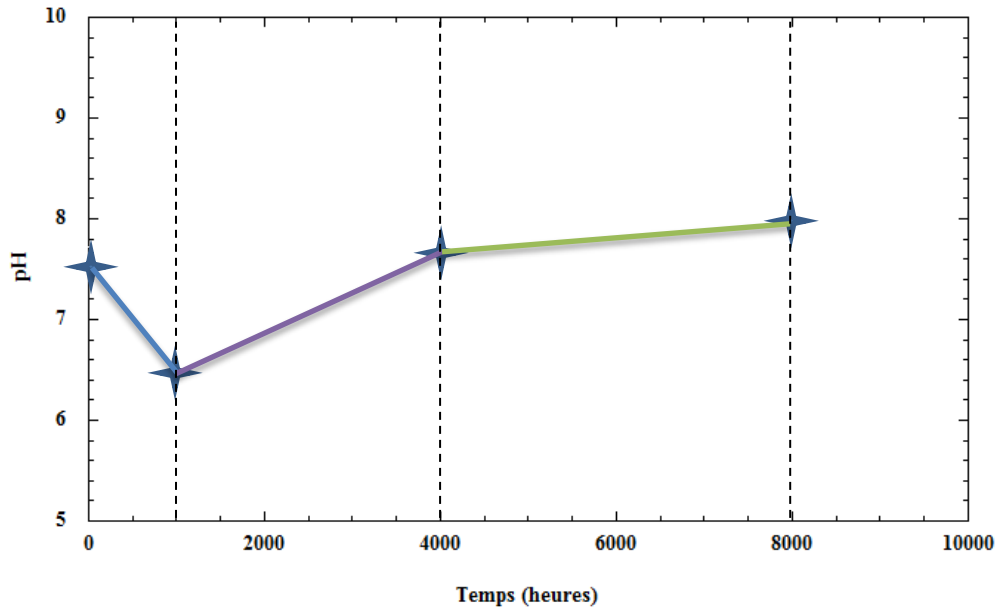


Figure 28 – Allure modèle du suivi de pH basée sur l'ensemble des essais en milieux argileux

II.D.1.2. Suivi bactériologique

Des analyses des espèces soufrées (sulfures, thiosulfates et sulfates) réalisées dans le milieu surnageant (essais 3 et 4) n'ont pas montré de teneurs significatives en thiosulfates et sulfures [43]. Une diminution nette de la teneur en sulfates en cours d'essai a été observée sur l'essai 3. Le suivi microbiologique effectué sur l'essai 4 a montré, dans les conditions dites classiques, même à la température de 90°C, la présence de bactéries thermophiles sulfurogènes. Ce résultat a conduit à prendre en compte ce paramètre dans la campagne d'essais 5.

Il s'agissait de 3 essais d'amorçage d'une durée de 8000 heures :

- Un essai standard (essai 5.1) (déjà réalisé précédemment) (ni inoculé, ni stérilisé, ne contenant que les bactéries des argilites de Bure)

- Un essai inoculé avec des bactéries provenant de l'argile de Bure ; bactéries sulfato-réductrices (BSR) et thiosulfato-réductrices (BTR) (essai 5.2)
- Un essai stérile (essai 5.3).

L'étude a consisté en un suivi microbiologique dans le temps de la solution des 3 essais. Puis en fin d'expérimentation, soit après environ un an, les 3 essais ont été démantelés et des coupons d'acier ont été récupérés en vue d'analyses microbiologiques des dépôts de corrosion, d'analyses par diffractométrie des rayons X de ces dépôts, d'analyses gravimétriques sur coupons et d'études métallographiques des faciès de corrosion.

Le suivi microbiologique dans le temps de la solution des 3 essais a montré :

- Très rapidement l'essai 5.3, sensé rester stérile durant toute la durée de l'essai, s'est avéré contaminé par des bactéries sulfurogènes thermophiles remettant en cause l'un des objectifs de l'étude qui était de le comparer aux 2 autres essais en vue d'évaluer le rôle éventuel des micro-organismes et des espèces sulfurées d'origine biologique dans les processus de corrosion. L'efficacité de l'étape de stérilisation a été validée mais toutes les autres investigations menées pour comprendre l'origine de cette contamination n'ont pas permis d'aboutir à un diagnostic. Particulièrement, rien n'a permis d'expliquer une contamination exclusivement par des bactéries thermophiles, les bactéries mésophiles étant restées absentes pendant toute la durée de l'essai.
- Des bactéries, dont la plupart vraisemblablement présentes dans les argilites du Callovo-Oxfordien, se sont développées dans l'essai 5.1 et se sont adaptées très tôt aux conditions de température de l'expérimentation. En effet, dès le 15^{ème} jour, on a observé la croissance de bactéries sulfato-réductrices, thiosulfato-réductrices, aérobies et anaérobies thermophiles.
- L'essai 5.3 ayant été inoculé au démarrage par des bactéries sulfato-réductrices et thiosulfato-réductrices thermophiles isolées du site de Bure, ces dernières ont été observées dès le début de l'essai et se sont maintenues à un taux important durant tout l'essai.

Le principal enseignement du suivi physico-chimique effectué au cours des différents essais est que le pH est systématiquement proche de la neutralité, compris entre 6,5 et 8,5 et que le seuil bas est mesuré après environ un mois d'essai. Ce temps semble être le temps nécessaire au démarrage de la formation d'une couche de produits de corrosion qui se consolide durant les 5 mois suivant avant de jouer un rôle protecteur (film pseudo-passif) limitant la poursuite de la corrosion.

Des analyses microbiologiques ont également été effectuées visant à évaluer la possibilité d'une contribution bactérienne aux processus de corrosion. Malgré un protocole adapté, la stérilité de l'essai n'a pas été maintenue.

II.D.2. Vitesses de corrosion

Les vitesses de corrosion ont été déterminées lors de chaque campagne d'essais à partir de mesures gravimétriques sur un minimum de 5 coupons exposés dans chaque milieu (argilite et surnageant). Sur la Figure 29 sont présentées les vitesses de corrosion mesurées sur deux matériaux (X65 Sour service et P275) au cours de nombreux essais, y compris lors de la campagne spécifique avec suivi bactériologique (5.1 à 5.3)

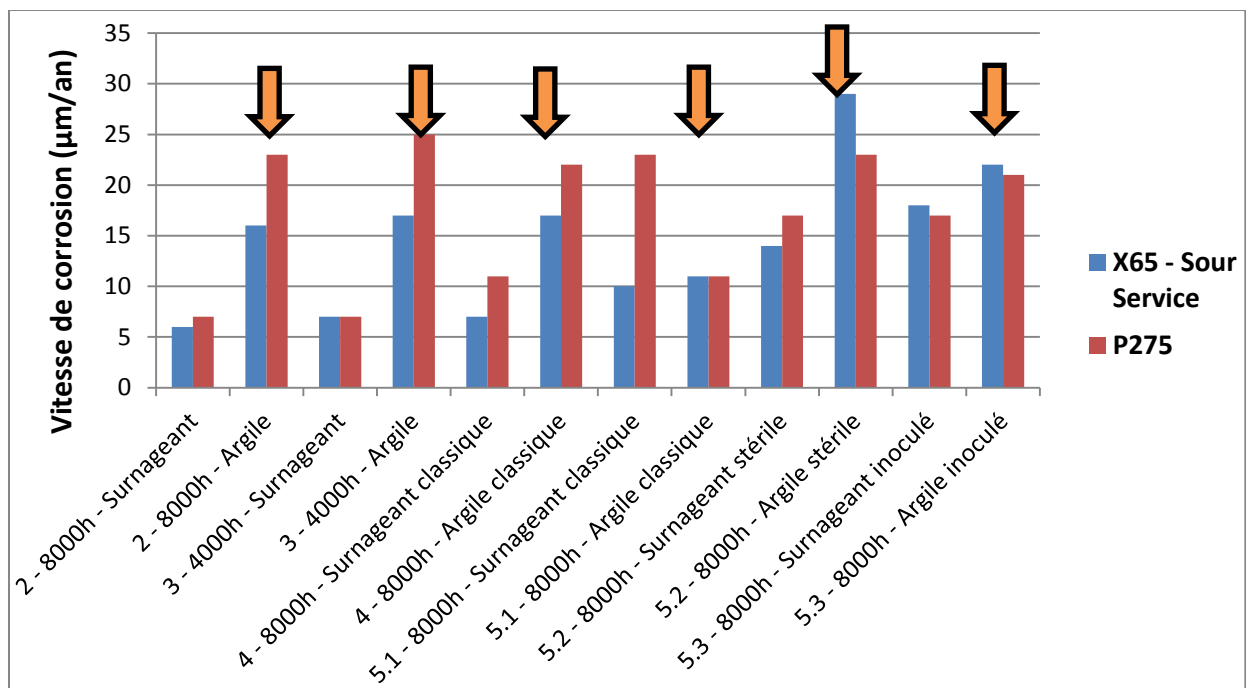


Figure 29 – Vitesses de corrosion mesurées lors des campagnes 2 à 5.3

D'une manière générale les vitesses mesurées sur les coupons au contact direct de l'argilite (flèches sur la Figure 29) sont sensiblement supérieures à celles obtenues sur les coupons présents dans la solution surnageante. Ce résultat est en accord avec les observations des états de surface après essai des différents coupons présentés sur la Figure 30. La surface de l'échantillon au contact de l'argile apparaît plus attaquée que celui présent dans la solution.



Figure 30 - Coupons en acier X65 immergés pendant 8000 heures (à gauche dans la solution, à droite dans l'argile)

Des stries d'usinage ont été quelques fois observées ce qui témoigne d'une perte d'épaisseur non négligeable. Ces rayures d'usinage qui réapparaissent malgré le polissage initial, sont vraisemblablement dues aux contraintes résiduelles résultant de l'usinage et du polissage.

La Figure 31 présente les vitesses de corrosion mesurées sur les matériaux optimisés (essais 6 à 13 du Tableau 12) en fonction de leur localisation dans le milieu (argile ou solution) et du temps d'immersion (4000 ou 8000 heures). Un des constats qui ressort également de ces différents essais est l'évolution de la corrosion dans le temps. Dans le milieu surnageant, les vitesses de corrosion ne semblent pas être fonction de la durée d'exposition, les valeurs sont quasiment constantes ce qui témoigne de phénomènes de corrosion de même vitesse. En revanche le comportement des aciers est différent dans l'argile pour une majorité des matériaux testés. Les vitesses sont très nettement amoindries entre 4000 et 8000 heures d'exposition. Cette tendance pourrait être attribuée à la formation d'une couche pseudo-passive à l'interface métal-produits de corrosion. L'étude des produits de corrosion [43] a permis de montrer qu'ils étaient constitués globalement de phases minérales cristallisées de type carbonate et d'oxydes de fer de type magnétite et hématite.

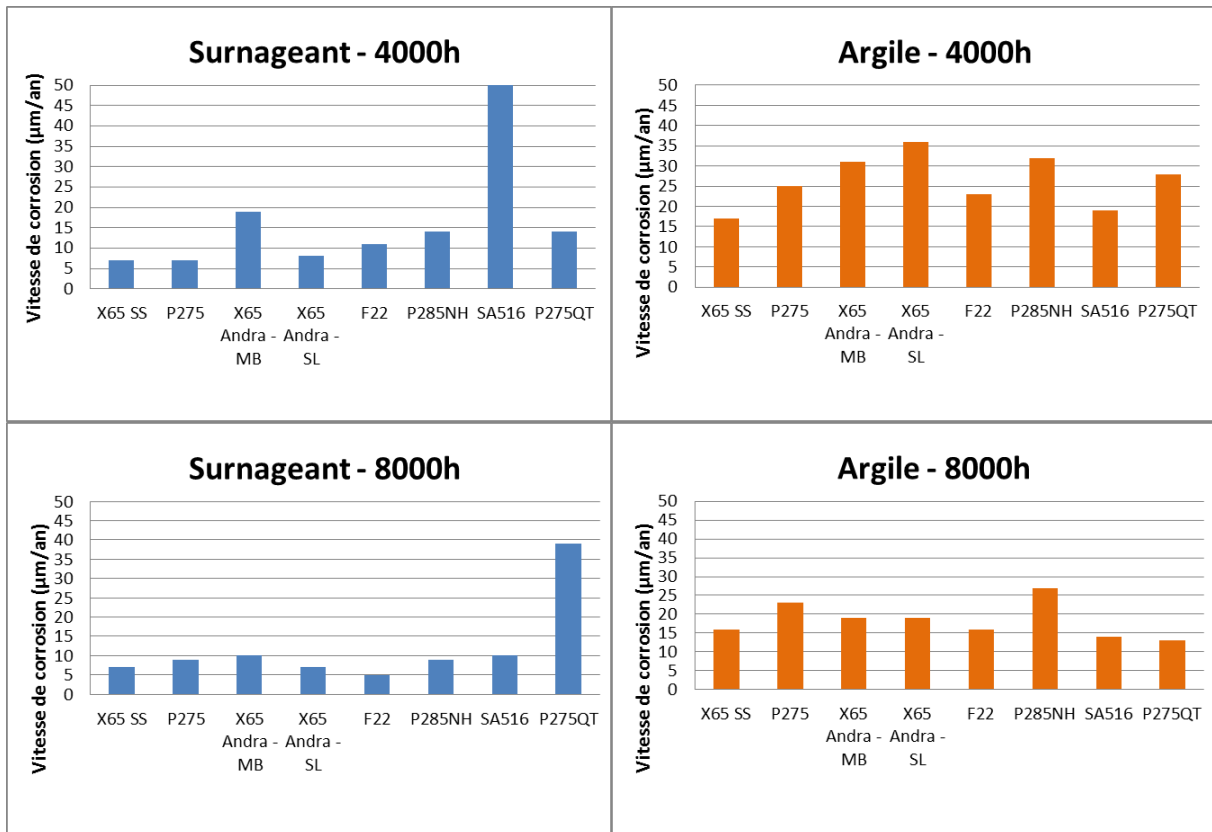


Figure 31 – Vitesses de corrosion en fonction du milieu et de la durée d’immersion

D’un point de vue général, les vitesses, tous matériaux confondus, sont comprises entre 5 et 20 $\mu\text{m}/\text{an}$ dans la solution et entre 15 et 35 $\mu\text{m}/\text{an}$ dans l’argile, à l’exception de deux mesures divergentes dans la solution pour le SA516 (4000h) et pour le 275QT (8000h) attribuées soit à des phénomènes de couplage galvanique avec le support en acier inoxydable soit à une chute des échantillons dans l’argile.

Les vitesses de corrosion calculées à partir de mesures gravimétriques sont assez faibles, généralement inférieures à 50 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour des essais de longues durées (4000 et 8000 heures). Sur la quasi-totalité des essais les échantillons immergés dans l’argile présentent des vitesses de corrosions plus élevées que ceux présents dans la solution.

Par ailleurs un constat commun à une grande partie des essais est que les vitesses de corrosion sont généralement nettement plus faibles après 8000 heures d’immersion traduisant la formation d’une couche pseudo-passive durant les 6 premiers mois.

II.D.3. Amorçage de fissures

Afin de pouvoir synthétiser un très grand nombre de résultats issus de campagnes d'essais successives depuis 2009, il convient d'analyser la sensibilité à l'amorçage des différents matériaux au cours des différentes campagnes d'essais.

II.D.3.1. Première série de matériaux (essais 1 du Tableau 12)

Il s'agit ici de présenter les résultats des essais d'amorçage de fissures réalisés lors de la 1^{ère} campagne d'essais sur différents matériaux, les aciers P265 et P275, la tôle en SA516 et le tube API5L grade B. Une synthèse des principaux résultats obtenus est présentée dans le Tableau 13. Une distinction a été faite du point de vue des observations, le terme pénétration correspond à une attaque localisée tandis que le terme microfissures rend compte d'un amorçage de fissure.

Sur l'ensemble des nuances, une corrosion généralisée plus importante ainsi que des pénétrations, sont observées pour les éprouvettes exposées dans l'argile comparativement aux éprouvettes dans la solution.

Tableau 13 – Synthèse des premiers résultats des essais d'amorçage de fissures

Matériaux / Milieux	Surnageant	Argile
P265 Métal de base et soudure	Peu ou pas de pénétrations Pas d'amorce dans l'entaille (quelques rares pénétrations)	Microfissures entre 20 et 40µm
P275	Peu ou pas de pénétrations Pas d'amorce dans l'entaille	Pénétrations (20µm)
Tôle SA516	Quelques rares pénétrations	Quelques rares pénétrations (ép. lisses) Quelques microfissures (20µm)
API 5L Gr. B		

En ce qui concerne les éprouvettes lisses, afin de s'assurer que les pénétrations obtenues sont bien liées à la contrainte, une coupe a été réalisée sur l'éprouvette de la tôle SA516, testée dans l'argile, dans une zone peu contrainte de l'éprouvette (fin de la tête, début du congé). Une vue des résultats est présentée Figure 32. Aucune pénétration n'est observée dans cette zone.

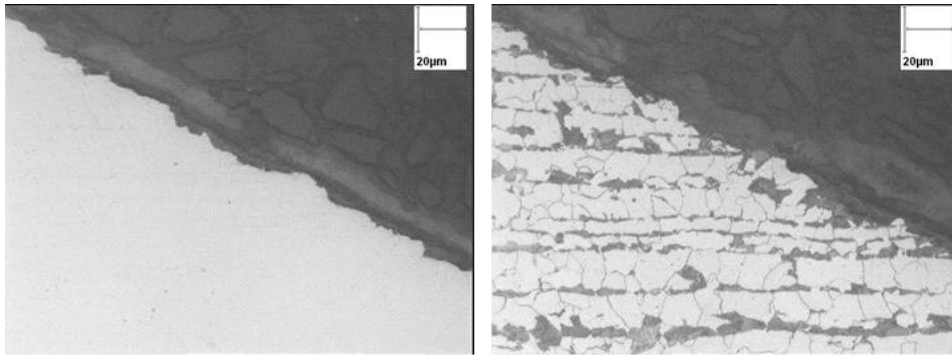


Figure 32 - Tôle SA 516- coupe longitudinale- argile

La coupe longitudinale effectuée sur une éprouvette lisse issue du matériau P265 (métal de base) a montré la présence possible d'une fissuration (Figure 33). Une observation au microscope électronique à balayage a donc été réalisée. De nombreuses attaques localisées avec propagation intergranulaire et une dissolution préférentielle de la ferrite dans la perlite ont été observées (Figure 34).



Figure 33 - Eprouvette métal de base P265, coupe longitudinale

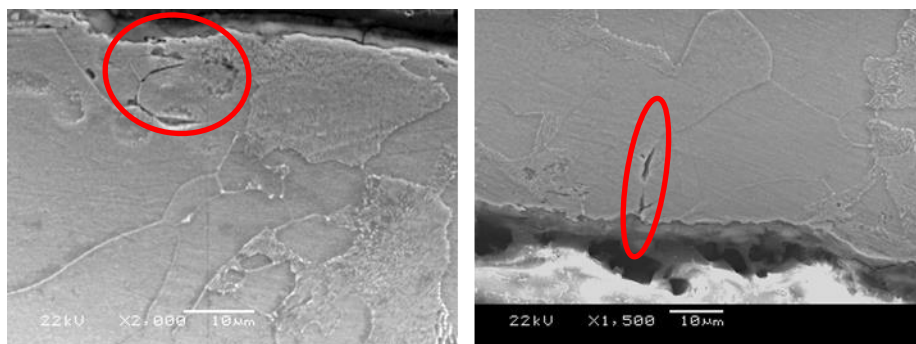


Figure 34 - Observation de l'éprouvette en P265 au microscope électronique à balayage

Pour ce qui est des éprouvettes entaillées, aucune amorce de fissures n'a été détectée pour les éprouvettes exposées dans la solution.

Pour les éprouvettes présentes dans l'argile, de nombreuses amorces de fissures ont été observées pour l'éprouvette entaillée de la zone fondue P265 dont les profondeurs n'excèdent pas 20-40 μ m. Quelques amorces de fissures sont observées également sur l'éprouvette SA516 de l'argile. Une coupe métallographique est ainsi présentée sur la Figure 35 pour ce matériau.

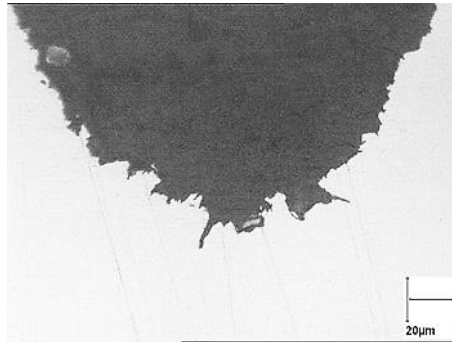


Figure 35 - Eprouvette acier SA516 (testée dans l'argile), coupe longitudinale

Ces premiers essais de corrosion sous contrainte ont permis la mise au point du protocole d'essai et ainsi de définir les conditions utilisées par la suite permettant de discriminer du mieux possible les matériaux en fonction de leur sensibilité à la fissuration. Suite à cette étude, les essais ont été dans un premier temps consacrés à deux matériaux envisagés pour constituer le chemisage (API 5L X65) et le conteneur de stockage (nuance ferrito-perlitique type P275) dits « matériaux intermédiaires ».

II.D.3.2. Matériaux intermédiaires (essais 2 à 4 du Tableau 12)

Compte tenu des problèmes potentiels liés à l'hydrogène, les aciers dont la microstructure n'a pas été jugée optimale en raison notamment de leur structure en bande ont été remplacés par des matériaux sélectionnés en vue d'une meilleure résistance à la fragilisation par l'hydrogène. Dans l'attente d'un choix définitif deux aciers ont d'abord été étudiés qui seront qualifiés de matériaux « intermédiaires ». Une synthèse des résultats obtenus sur ces matériaux est présentée dans le Tableau 14.

Tableau 14 - Synthèse de l'amorçage de fissures sur les aciers P275 et X65 Sour service

Matériaux / Milieux	Surnageant	Argile
P275 Maquette de conteneur de stockage	Quelques pénétrations à 1,2Re Rares pénétrations (zone soudée)	Pénétrations 20 μ m (zone soudée) Microfissures (20 μ m) émoussées
X65 Sour service	Rares pénétrations	Microfissures (30 μ m) émoussées

En ce qui concerne l'acier P275, les 2 éprouvettes présentes dans le surnageant apparaissent moins corrodées que les éprouvettes exposées dans l'argile (Figure 36).

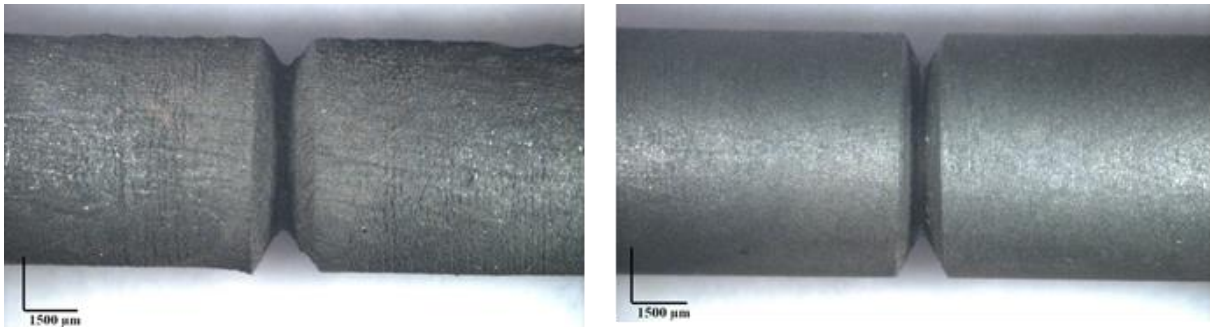


Figure 36 - Epreuves de traction après décapage - Acier P275 (dans l'argile à gauche, dans le surnageant à droite)

Les différences observées du point de vue des vitesses de corrosion (§II.D.2) mesurées dans l'argile et dans la solution sont cohérentes avec les observations réalisées sur les éprouvettes de traction.

Le test réalisé sur des éprouvettes issues de la soudure par faisceau d'électrons réalisée sur la maquette en acier P275, a permis de mettre en évidence quelques endommagements. Les éprouvettes exposées dans le surnageant ne présentent pas de corrosion particulière en surface mais de nombreuses indentations sont observées sur les différentes éprouvettes exposées dans l'argile. Les éprouvettes ont été observées au MEB. Un réseau de microfissures a ainsi été mis en évidence (Figure 37).

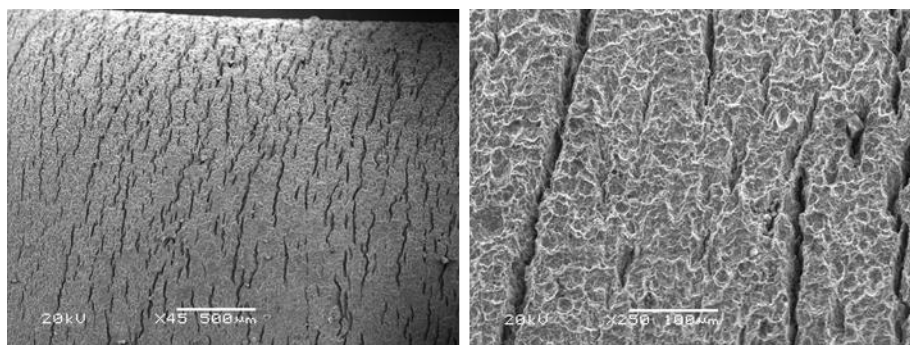


Figure 37 - Epreuves lisses en acier P275 (soudure FE) – Observations MEB

Des amorces de fissures (20-30 µm) sont observées sur les éprouvettes sollicitées dans l'argile. Elles s'amorcent à l'extrémité des indentations. Certaines parties des éprouvettes sont émoussées mais quelques-unes présentent des extrémités ramifiées caractéristiques de fissures actives. Deux coupes métallographiques illustrant ce constat sont présentées sur la Figure 38.

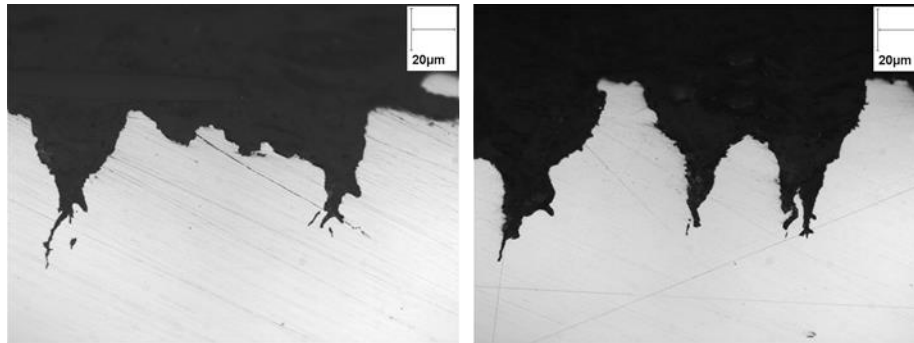


Figure 38 – Amorces de fissures sur éprouvettes lisses en acier P275 (soudure, surnageant et 1,2Re à gauche ; argilite et 0,8Rp0,2 à droite)

En ce qui concerne l'acier X65 Sour Service, les 2 éprouvettes présentes dans le surnageant ne présentent pas de corrosion particulière en surface. De nombreuses indentations sont observées sur les différentes éprouvettes exposées dans l'argile. Des microfissures liées à l'érouissage de surface ont été observées. La fissuration est limitée à la zone érouie. Pour les éprouvettes testées à 120% de la limite d'élasticité dans l'argilite, ces microfissures ne sont pas observables. L'interprétation de ce résultat est la suivante : dans ce milieu la dissolution est accélérée par la déformation, phénomène qui a pu être observé sur de nombreuses éprouvettes (détaillé par la suite). Des indentations de l'ordre de 30 µm de profondeur ont été observées sur l'éprouvette argilite à 80% Rp0,2 (Figure 39). Il s'agit des indentations les plus profondes observées au cours de cette étude.

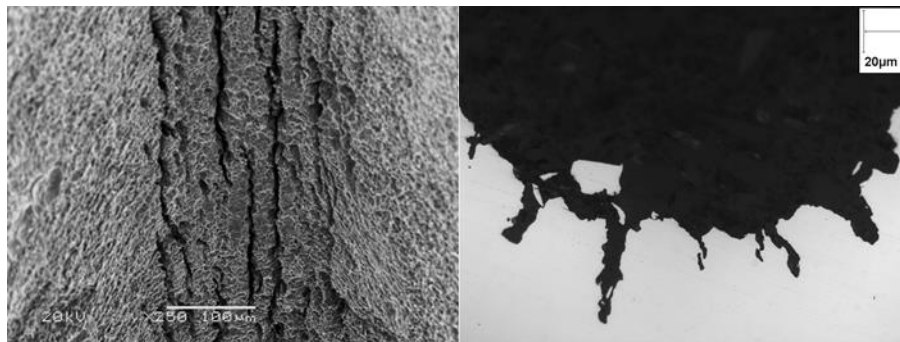


Figure 39 – Eprouvette entaillée en acier X65 (argilite, 0,8Rp0,2 ; MEB à gauche et coupe métallographique à droite)

L'ensemble des résultats montre que l'amorçage des fissures est observé dans les milieux étudiés pour l'ensemble des nuances testées, dans des zones fortement érouies, principalement dans l'argile. Ces fissures sont de faible profondeur (au plus 50 µm). Les amorces de fissures sont multiples, en relation avec l'érouissage de surface et la contrainte de traction appliquée. Les zones soudées sont plus sensibles au phénomène que le métal de base. Dans quelques cas,

des microfissures provoquées uniquement par les contraintes résiduelles (et l'écroutissage) ont été aussi observées.

La vitesse de corrosion étant affectée par la présence de ces contraintes, le devenir de ces fissures dépend de la vitesse de corrosion avec deux facteurs agissant de façon contradictoire, la dissolution d'une part et la production d'hydrogène par la réaction cathodique d'autre part. Une forte dissolution provoque un émoussement des fissures voire une corrosion généralisée de la zone, une faible corrosion ne produit pas suffisamment d'hydrogène pour avoir une propagation suffisante. Ainsi, l'amorçage de la fissuration est observé sur des éprouvettes entaillées exposées dans l'argilite, mais l'augmentation de la vitesse de corrosion par la déformation plastique produit l'émoussement des fissures sur les éprouvettes entaillées les plus contraintes.

II.D.3.3. Effet de l'activité bactérienne (essais 5 du Tableau 12)

Le lancement en parallèle de trois essais identiques dans trois milieux différents (classique, inoculé et stérile) avait pour but d'évaluer l'influence de l'activité bactérienne sur la corrosion des matériaux. Le Tableau 15 présente une synthèse des observations effectuées dans les trois conditions.

L'essai se déroulant dans des conditions stériles n'a pu être maintenu stérile tout au long de l'essai. Les analyses réalisées par CFG Services [43] ont mis en évidence la présence de bactéries sulfurogènes thermophiles dans le milieu rapidement.

Toutefois en comparant les résultats obtenus dans les conditions dites « classiques » et ceux dans un milieu inoculé, le comportement des deux matériaux testés vis-à-vis de l'activité bactérienne a pu être étudié. Du point de vue de la corrosion sous contrainte, l'amorçage de fissures n'a pas été observé au niveau de l'entaille pour le P275 alors que des microfissures sont présentes sur certaines éprouvettes du X65 Sour Service dans l'argilite, particulièrement en milieu inoculé (Figure 40).

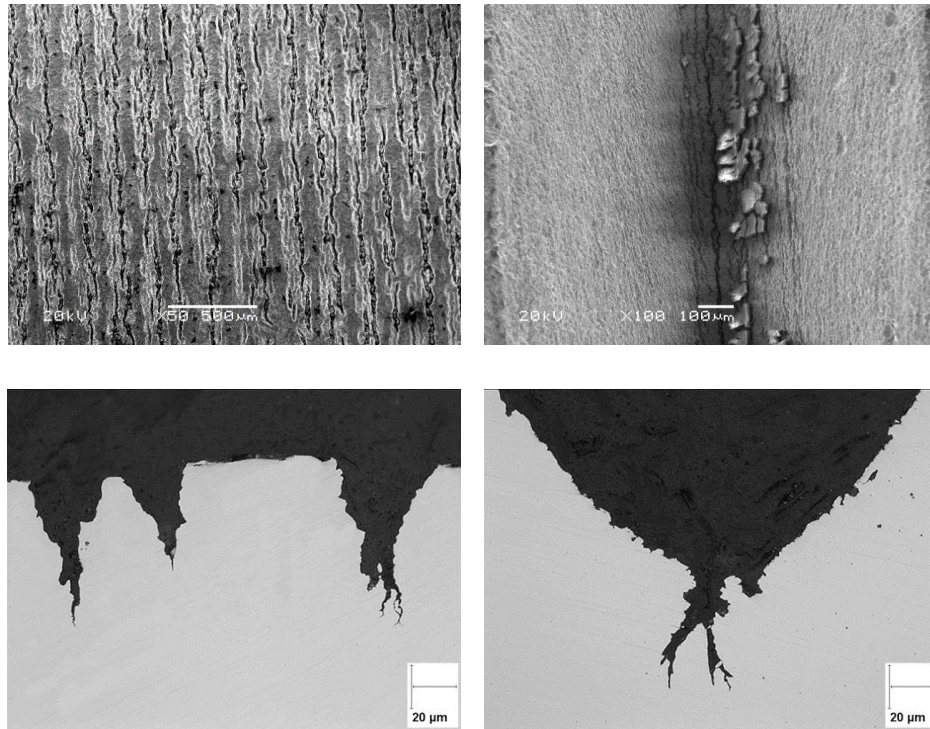


Figure 40 – Observations d’une éprouvette entaillée en acier X65 immergée dans l’argilite en milieu inoculé (0,8Rp0,2, fût de l’éprouvette à gauche, entaille à droite)

Pour le reste des éprouvettes, les entailles sont corrodées ou émoussées, ce qui est vrai dans la solution quel que soit le matériau. Un niveau de contrainte élevé (120% de la limite élastique) semble également être un frein à l’amorçage, sans doute dû à la plastification du matériau en fond d’entaille et à la vitesse de corrosion élevée engendrée par la plastification.

Tableau 15 - Synthèse des observations des échantillons testés avec suivi de l'activité bactérienne

Milieux	Phases	Niveau de contrainte	Matériaux	
			X65 Sour service	P275NL1
5.1 Classique	Argilite	80% Rp0,2	Une microfissure observée (environ 80 µm)	Entailles corrodées
		120% Rp0,2	Microfissures émoussées	
	Surnageant	80% Rp0,2		
		120% Rp0,2		
5.2 Stérile	Argilite	80% Rp0,2	Entailles émoussées - Pénétrations d'environ 20 µm sur le fût.	Entailles corrodées
		120% Rp0,2		Entailles émoussées - Pénétrations d'environ 40 µm sur le fût.
	Surnageant	80% Rp0,2	Entailles corrodées	Entailles émoussées - Pénétrations d'environ 20 µm sur le fût.
		120% Rp0,2		Entailles corrodées
5.3 Inoculé	Argilite	80% Rp0,2	Microfissures dans l'entaille (environ 20 µm) et jusqu'à 50µm sur le fût	Microfissures sur le fût de l'éprouvette (environ 20 µm)
		120% Rp0,2	Microfissures émoussées dans les entailles - Microfissures d'environs 80 µm sur le fût	Microfissures émoussées dans les entailles
	Surnageant	80% Rp0,2	Entailles corrodées	
		120% Rp0,2		

Un des points particulièrement intéressant dans cette étude est le comportement des coupons immergés dans l'argile vis-à-vis du milieu inoculé (Figure 41). En effet il apparait à la surface des coupons issus du tube X65 SS des indentations (microfissures) assimilables à de la corrosion sous contrainte. Les coupons ne sont soumis à aucune contrainte mécanique durant le test ce qui revient à s'interroger sur le rôle des contraintes résiduelles d'usinage présentes à la surface des échantillons. Ces phénomènes n'ont pas été observés dans les autres milieux et seraient donc liés à l'activité bactérienne, plus précisément à l'environnement hydrogénéant. En effet de par leur métabolisme, les bactéries mises en œuvre produisent du sulfure d'hydrogène

(H₂S) considéré dans la littérature comme un promoteur d'entrée de l'hydrogène dans le métal [44].

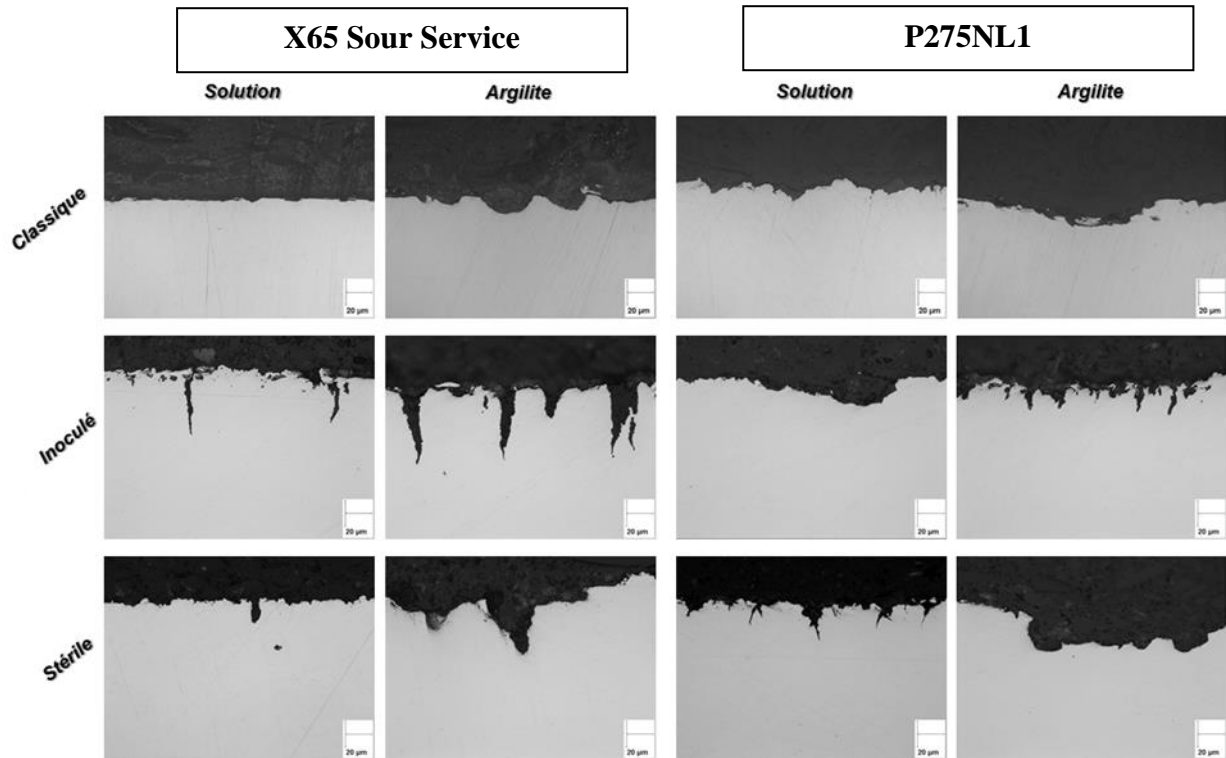


Figure 41 – Coupes métallographiques de coupons (aucune contrainte appliquée)

II.D.3.4. Matériaux optimisés (essais 6 à 13 du Tableau 12)

A la suite de la campagne d'essais avec suivi de l'activité bactérienne, un dernier programme d'essais dans l'argile du COx a été établi de manière à étudier le comportement de différents aciers susceptibles d'être choisis comme référence d'une part pour le chemisage et d'autre part pour le conteneur HA. Une synthèse des résultats obtenus du point de vue de l'amorçage de fissures est présentée dans le Tableau 16.

Tableau 16 – Synthèse des résultats des essais d'amorçage sur matériaux optimisés

Matériaux / Milieux	Surnageant	Argile
X65 – Métal de base	Pas de microfissures, entailles corrodées à 0,9Re	Microfissures en fond d'entaille (20-30µm et 50µm sur le fût) Entaille corrodée à 1,2Re
X65 – Soudure longitudinale	Pas de dommage	2 ruptures ductiles à 1,2Re 1 rupture ductile à 0,8Re Microfissures (50µm) à 0,9Re
X65 – Soudure circonférentielle	Pas d'amorce de fissure	Microfissures (50µm) en fond d'entaille
P285NH - Maquette	Eprouvettes très corrodées Pas d'amorces de fissures	Eprouvettes très corrodées Pas d'amorce de fissure
F22 - Maquette	Entailles corrodées voire émoussées	Fissures ≤500µm Rupture par CSC à 1,2Re
P275QT - Maquette	Pas d'amorce de fissure Corrosion importante	Pas d'amorce de fissure Corrosion importante (crevasses)
SA516 (ONDRAF)	Eprouvettes très corrodées Pas d'amorces de fissures	Eprouvettes très corrodées Pas d'amorce de fissure

Pour une meilleure lisibilité et afin d'exploiter au mieux les données il convient de détailler les résultats selon les types de matériaux :

- Acier API 5L X65, fourni par l'Andra, matériau de référence pour le chemisage
- Nuances P285NH (matériau de référence pour le conteneur HA) et P275QT, de microstructure ferrito-perlitique et F22 (martensitique) envisagées pour le conteneur HA.
- Acier SA516, issu d'une étude de l'Ondraf (Agence belge pour la gestion des déchets radioactifs) et pour lequel l'opportunité de le tester s'est présentée du fait de la collaboration entre les organismes français et belges.

a. Chemisage, acier API 5L X65

Les trois éprouvettes lisses rompues en acier X65 (soudure longitudinale) présentent des ruptures ductiles ; les éprouvettes rompues sous une charge élevée (120% de la limite d'élasticité) se sont fortement allongées et ont rompu de façon évidente par dépassement de la charge de rupture. L'éprouvette rompue sous une charge nominale de 80 % de la limite d'élasticité ne s'est que faiblement allongée, mais sa rupture présente une forte striction et pas

de fissurations secondaires, et elle est purement ductile, sans que sa cause n'ait pu être vraiment éclaircie. Les éprouvettes rompues sont présentées sur la Figure 42.



Figure 42 – Eprouvette lisses en acier X65 (soudure longitudinale) chargées à 80% et 120% de la limite d'élasticité, immergées dans l'argile et détails à droite de la rupture à 80% de $R_{p0,2}$

Une hypothèse est liée à une hétérogénéité de duretés dans la zone soudée qui aurait pu conduire à une détérioration localisée de l'éprouvette. Une analyse précise de la dureté du matériau dans la zone de soudure longitudinale a été effectuée permettant de rendre compte de différentiels de dureté relativement importants (gradient de dureté de 180 HV dans le métal de base à 240 HV à la limite de la zone affectée thermiquement (ZAT)). Les résultats de ces analyses sont présentés sur la Figure 43.

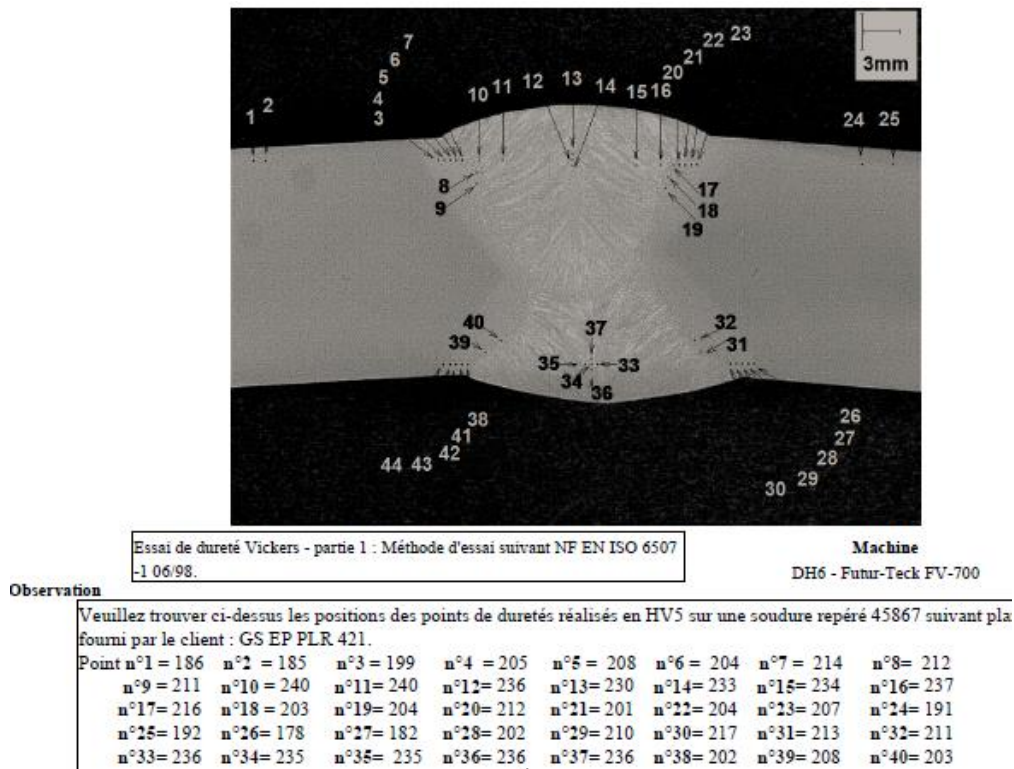


Figure 43 – Mesures de dureté dans la zone de soudure longitudinale de l'acier X65

Afin de vérifier la sensibilité de la soudure dans ces conditions, deux nouvelles éprouvettes ont été mises en œuvre à 80% de la limite d'élasticité lors des essais suivants. Ils n'ont conduit à aucune rupture ni endommagement particulier. Une hétérogénéité dans le matériau semble alors être la cause la plus plausible de cette rupture (éventuellement lié à un affaiblissement local de la limite d'élasticité du métal de base).

D'une manière générale, un niveau de contrainte élevé (120% de la limite d'élasticité) engendre une trop grande déformation plastique en fond d'entaille, la dissolution est alors assistée par la déformation et devient ainsi un frein à l'amorçage de fissure. Pour des contraintes de l'ordre de 80 à 90% de la limite d'élasticité de petites microfissures sont apparues à la fois sur l'entaille et sur le fût de l'éprouvette (Figure 44). Les éprouvettes présentes dans le surnageant n'ont quant à elle pas subi d'endommagement significatif.

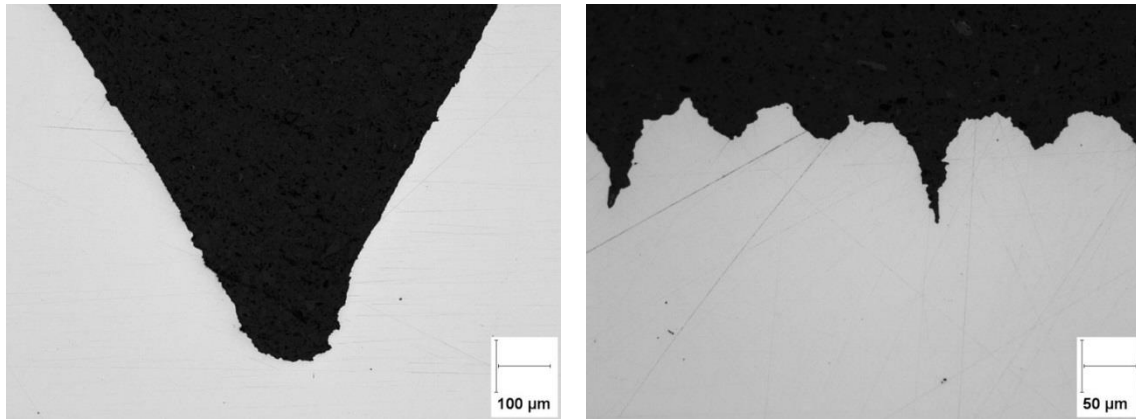


Figure 44 – Coupe métallographiques d'éprouvettes entaillées – 120% Rp0,2/Argile/Entaille (gauche) et 90% Rp0,2/Argile/Fût (droite)

Un temps envisagée dans le concept de stockage, la soudure circonférentielle entre tronçons de chemisage n'est plus d'actualité à ce jour. Cette soudure fût tout de même envisagée et étudiée de manière analogue à la soudure longitudinale. Lors des essais de corrosion sous contrainte aucune rupture ou amorce de fissure « longue » n'a été observée. Les éprouvettes immergées dans l'argilite ont été plus fortement corrodées que celles présentes dans le surnageant quelle que soit la zone de prélèvement des échantillons (entaille centrée sur la soudure ou sur la ZAT). Quelques microfissures superficielles ont été observées mais leurs profondeurs n'excèdent pas les 50 µm.

b. Conteneur de déchets HA, nuances P285NH, P275QT et F22

D'un point de vue global pour les deux nuances ferrito-perlitiques (P285NH et P275QT) aucune rupture ou amorce de fissure n'a été observée. Certaines éprouvettes ont été fortement corrodées ce qui peut éventuellement être expliqué par un milieu inhomogène autour de l'éprouvette (argilite avec poches de solution et/ou gaz). Des microfissures très superficielles de l'ordre de 20 µm de profondeur ont été observées. Etant donnée cette très faible profondeur, elles résultent selon toute vraisemblance de l'effet de contraintes résiduelles dues à l'usinage en fond d'entaille et à l'effet combiné de l'usinage et du polissage au niveau du fût des éprouvettes (Figure 45).

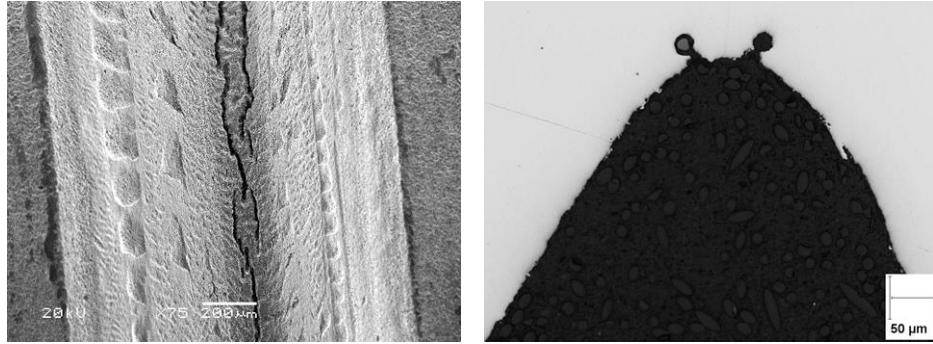


Figure 45 – Epreuve de traction entaillée (acier P275QT, 80% Rp0,2, surnageant), observation MEB à gauche et coupe métallographique à droite

En ce qui concerne l'acier P285NH, la zone soudée par faisceau d'électrons a également été mise en œuvre lors d'essais d'amorçage de fissure sur éprouvette de traction. Aucune rupture ou amorce de fissure n'a été observée. Seules les éprouvettes immergées dans l'argile présentent des « indentations » sur la totalité de la zone utile, de faible profondeur d'après les observations réalisées au MEB (Figure 46). Les échantillons présents dans le surnageant ont subi une très légère corrosion généralisée sans microfissures apparentes.

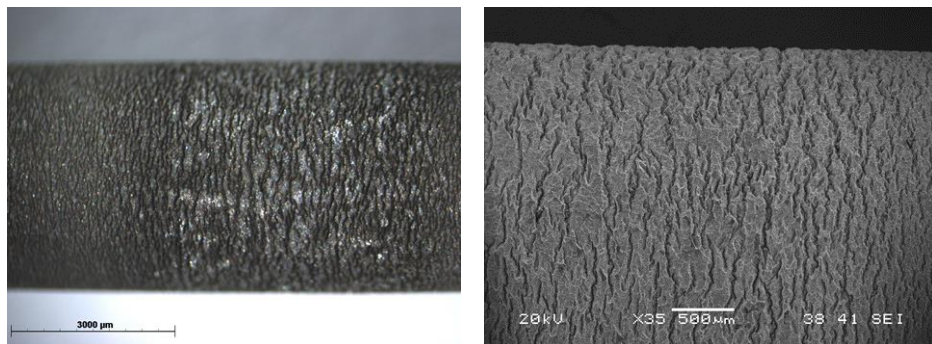


Figure 46 - Epreuve de traction lisse (acier P285NH soudure FE, 120% Rp0,2, argilite), observation macrographique à gauche et MEB à droite

Concernant les essais réalisés sur la nuance F22, les éprouvettes immergées dans la phase solution ont subi peu d'endommagement. Les entailles sont apparues le plus souvent corrodées et un niveau de contrainte élevé (120% de la limite d'élasticité) a conduit à l'émoussement de celles-ci (Figure 47).

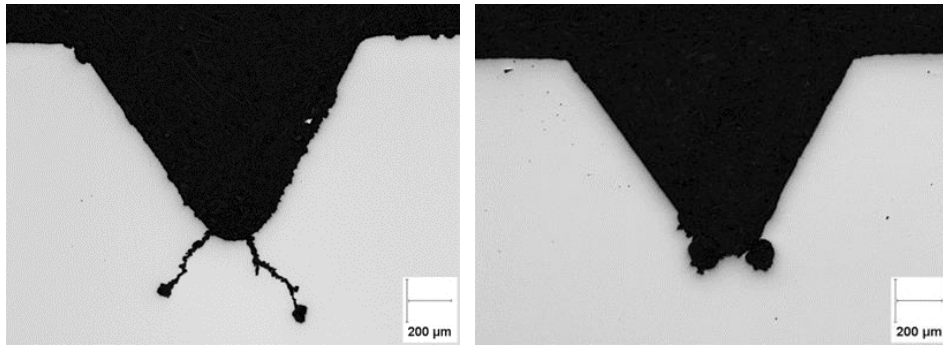


Figure 47 - Coupes métallographiques d'éprouvettes entaillées en acier F22 (80% Rp0,2 argile à gauche, et 120% Rp0,2, surnageant, à droite)

Dans l'argile, les éprouvettes chargées en dessous de la limite d'élasticité du matériau (80 et 90 %) présentent des fissures localisées dans le plan de cisaillement des éprouvettes, ayant donc plutôt une origine mécanique due à l'usinage de l'entaille. Pour un niveau de contrainte plus élevé (120 %), une rupture a été observée. Après analyse, l'éprouvette présentait un faciès indiquant plutôt un processus de corrosion sous contrainte (Figure 48).

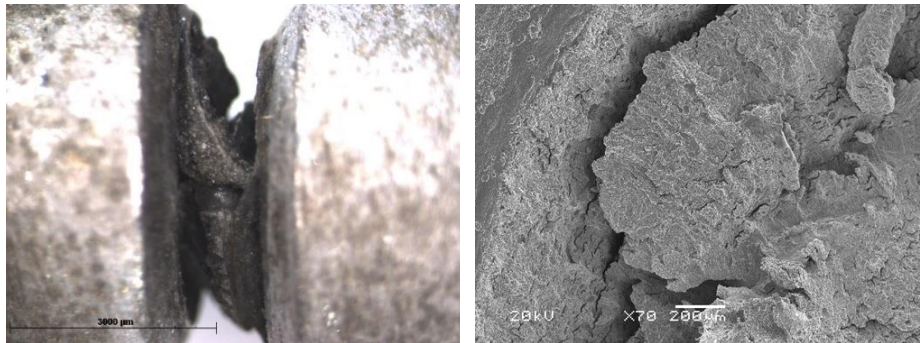


Figure 48 – Observations (macrographie à gauche et MEB à droite) d'une éprouvette entaillée rompue en acier F22 (120% Rp0,2, argilite)

Malgré la bonne résistance à la corrosion de l'acier F22 (vitesse de corrosion relativement faible, cf.§II.D.2), sa sensibilité à la corrosion sous contrainte, illustrée par les résultats présentés ci-dessus, a conduit à l'éliminer des matériaux susceptibles d'être utilisés dans le cadre du concept du stockage géologique profond.

c. Acier SA516

Les différents niveaux de contrainte appliquée n'ont pas permis de mettre en évidence d'amorces de fissures quel que soit le milieu environnant (argile ou solution). Certaines éprouvettes sont apparues très corrodées au niveau du fût (Figure 49)

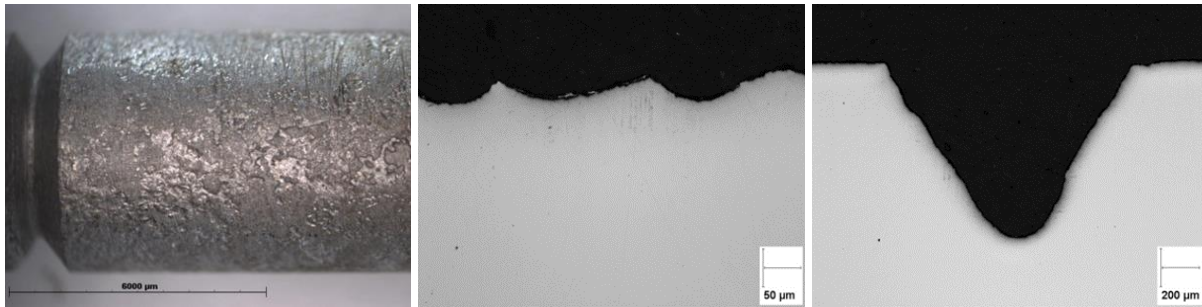


Figure 49 – Epreuve entaillée en acier SA516 (argilite, 90% Rp0,2)

L'acier SA516 est relativement sensible à la corrosion, celle-ci prenant le pas sur les phénomènes de fissuration. La dissolution assistée par la déformation a une nouvelle fois été mise en évidence en fond d'entaille annihilant toute possibilité d'amorçage de fissure.

En ce qui concerne l'amorçage de fissures de corrosion sous contrainte, les différentes campagnes d'essais ont seulement mis en évidence des microfissures superficielles dont les profondeurs maximales sont inférieures à 100 µm pour des contraintes généralement inférieures à la limite d'élasticité. En effet, les essais d'amorçage ont montré que fréquemment des niveaux de contrainte trop élevés (supérieurs à Rp0,2) conduisaient à une accélération de la dissolution en fond d'entaille et ainsi à son émoussement.

Par ailleurs les essais réalisés sur l'acier F22, ont conduit à son élimination de la liste des matériaux susceptibles d'être utilisés pour le conteneur HA en raison de sa sensibilité avérée à la corrosion sous contrainte.

II.D.4. Propagation de fissures

Le principal constat à la suite de l'ensemble des campagnes d'essais de propagation de fissures est que seulement deux éprouvettes en acier ferrito-perlitique à microstructure en bandes (P265 et maquette en P275) ont subi une propagation de fissures significative (Figure 50), l'une dans le liquide surnageant (2 mm sur l'acier P275), l'autre dans l'argile (0,9 mm sur l'acier P265).

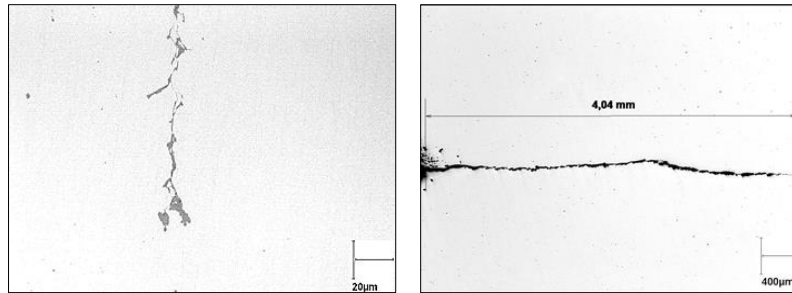


Figure 50 - Observations de la propagation de fissures sur acier P265 à gauche (argilite, 40MPa√m) et P275 à droite (surnageant, 15MPa√m)

Tous matériaux et milieux confondus, environ 150 éprouvettes CT ont été testées avec des facteurs d'intensité de contrainte variant de 15 à 40MPa√m. Hormis les deux éprouvettes précédemment citées aucune propagation significative n'a été mise en évidence au cours des différentes campagnes successives.

Par ailleurs un essai de propagation de 8000 heures a été réalisé sur les aciers P275 et X65 Sour service mais n'a pas permis de mettre en évidence d'endommagements plus significatifs que l'ensemble des autres essais de 4000 heures. Une synthèse de l'ensemble des résultats est présentée dans le Tableau 17.

Tableau 17 – Synthèse des résultats d'essais de propagation de fissures

Matériaux / Milieux	Surnageant	Argile
P265	Pas de propagation	0,9mm à 40 MPa√m
X65 – Sour service	Pas de propagation	40-50µm pour 20-30 MPa√m
P275	2mm à 15 MPa√m	Pas de propagation
X65 Métal de base	Pas de propagation	60 à 150µm pour 15-20 MPa√m Fissures émoussées à 40MPa√m
X65 Soudure	Pas de propagation	150µm pour 20 MPa√m Fissures émoussées à 40MPa√m
P285NH - Maquette	Pas de propagation	Propagation éventuelle <100µm (20 et 40MPa√m)
F22 - Maquette	90-200µm pour 20-40 MPa√m	Pas de propagation
P275QT - Maquette	Pas de propagation	Propagation éventuelle <200µm (40MPa√m)
SA516 (ONDRAF)	Pas de propagation	Pas de propagation

Sur les autres éprouvettes, des propagations très limitées sont parfois observées dont la profondeur reste très faible et qui sont essentiellement observées sur les faces latérales des éprouvettes, sans que leur extension exacte soit détectable sans ambiguïté dans la totalité de l'épaisseur. Ces micro-fissures affectent tous les matériaux sauf le SA 516 et elles se produisent

principalement dans l'argilite, qui produit en général une corrosion des surfaces sensiblement plus forte que le liquide surnageant.

L'acier F22 qui a montré une sensibilité à la CSC dans les essais d'amorçage n'a subi dans les essais de propagation qu'une propagation mineure (inférieure à $200\mu\text{m}$).

Un des constats récurrents au cours des différentes campagnes d'essais de propagation est la relative influence de la plasticité en fond de fissure induite pour des chargements de l'ordre de $40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Cette déformation pouvant s'avérer très importante a tendance à conduire à de la dissolution et ainsi qu'à un émoussement de la pré-fissure de fatigue. Une illustration de ce phénomène est donnée sur la Figure 51.

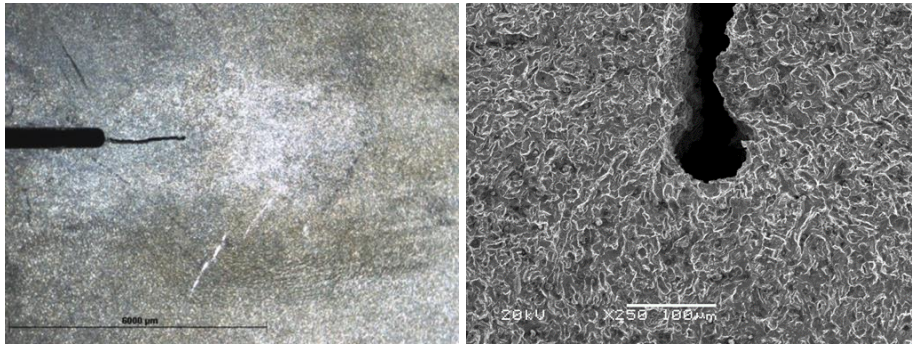


Figure 51 – Epreuve CT10 en acier F22 (surnageant, $40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)

Des micro-fissurations très superficielles (indentations) d'autant plus développées que l'éprouvette est chargée se développent souvent sur les faces latérales, dans la zone plastique en pointe de fissure. La Figure 52 présente trois éprouvettes CT8 en acier X65 chargées de 15 à $40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ (de gauche à droite).

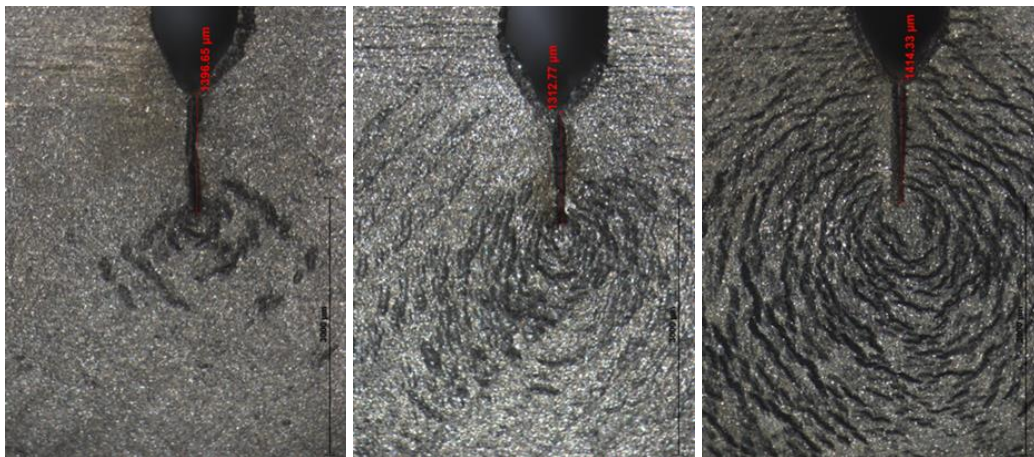


Figure 52 – Micro-fissures sur les surfaces latérales d'éprouvettes CT8 en acier X65

II.E. Synthèse

Les différents essais de corrosion sous contrainte réalisés sur une multitude de matériaux ont apporté au fil du temps des éléments nécessaires pour définir les matériaux les plus adaptés pour l'élaboration du chemisage des alvéoles de stockage et du conteneur de déchets HA. La première campagne d'essais a permis de valider les protocoles expérimentaux développés dans la thèse d'A. Didot et a servi de base à la construction des programmes expérimentaux successifs.

Globalement les vitesses de corrosion se sont avérées plus élevées pour les échantillons au contact direct de l'argilite du COx que pour ceux présents dans la phase liquide (surnageant). Cette différence de comportement explique en partie la sensibilité à l'amorçage de fissures (voire à la propagation) des éprouvettes présentes dans l'argile où la formation d'une couche de produits de corrosion (pseudo-passive) est plus rapide (vitesse de corrosion plus élevée durant les premiers mois); l'exposition des surfaces ainsi constituées est alors d'autant plus longue et pourrait s'avérer sensible du point de vue de la corrosion sous contrainte. Par ailleurs, les vitesses de corrosion mesurées par gravimétrie ont été régulièrement plus faibles après 8000 heures d'immersion que lors des essais de 4000 heures, parfois même d'un facteur 2 ce qui sous-entendrait un arrêt de la corrosion après six mois d'immersion environ.

Ces premières campagnes d'essais de corrosion sous contrainte se sont déroulées sur plusieurs années au travers desquelles plus de 750 échantillons (coupons, éprouvettes CT et éprouvettes de traction) ont été mis en œuvre. Les différents résultats obtenus que ce soit du point de vue des vitesses de corrosion ou de la sensibilité à la fissuration ont permis d'identifier les matériaux les plus performants dans les conditions du stockage géologique. Deux matériaux à microstructure homogène, ferritique pour l'acier X65 et ferrito-perlitique pour le P285NH, ont été définis par l'Andra comme matériau de référence respectivement pour le chemisage et le conteneur de déchets HA.

Les essais de corrosion sous contrainte ont souligné l'influence de la microstructure vis-à-vis de la sensibilité à la fissuration. Ainsi les nuances ferrito-perlitiques à structure en bandes de type P265 ou P275 ont conduit à des propagations de fissures significatives alors que pour des matériaux optimisés à structure homogène (ferritique pour le X65 ou ferrito-perlitique pour le P285NH) aucune propagation aussi importante n'a été observée. Par ailleurs l'acier F22 avec une structure martensitique s'est révélé le plus sensible à la fissuration et a par conséquent dû être éliminé de la liste des matériaux susceptibles de constituer le conteneur de déchets HA.

D'une manière générale seuls les premiers aciers testés à microstructure en bandes et l'acier F22, qui est un cas particulier de par sa composition chimique (2,25% Cr) ont montré une sensibilité certaine à la fissuration en milieu COx. Pour les aciers optimisés, les différents essais n'ont conduit que très rarement à de la fissuration. Quand celle-ci s'est produite elle était de nature superficielle, généralement inférieure à 100µm de profondeur, probablement étroitement liée à des contraintes résiduelles résultant de la préparation des échantillons (usinage et polissage). Par ailleurs les essais de propagation ont aussi montré que la probabilité de propagation de fissures (obtenues par fatigue) était quasiment nulle ce qui confère aux matériaux une résistance notable sur le long terme en conditions de stockage géologique profond.

Enfin un paramètre qui s'est révélé essentiel au fil des essais est la contrainte à appliquer aux éprouvettes. En effet, afin de mettre en évidence une amorce de fissures ou bien de la propagation, la gamme de contrainte à appliquer pour ces milieux proches de la neutralité est très restreinte : une charge trop faible ne permet que très rarement de conduire à de la fissuration et de manière opposée une charge trop élevée entraîne généralement une corrosion plus importante due à un phénomène de dissolution assistée par la déformation. Cette tendance a notamment été observée à maintes reprises lors des essais de propagation sur des éprouvettes CT chargées à 40 MPa√m.

Les différentes études menées à l'Institut de la Corrosion ont été une source de réflexion et d'analyse critique des moyens d'essais mis en œuvre visant à améliorer et affiner les techniques. Une revue détaillée des développements technologiques effectués ces dernières années est présentée dans le chapitre suivant. Par ailleurs, l'analyse des produits de corrosion observés durant ces essais a également conduit à de nouvelles investigations afin d'évaluer l'influence de ces couches de produits de corrosion se formant en milieux argileux sur la résistance à la fissuration. La reproduction de ces couches en laboratoires à partir de l'étude de la bibliographie fait l'objet du chapitre IV de ce manuscrit.

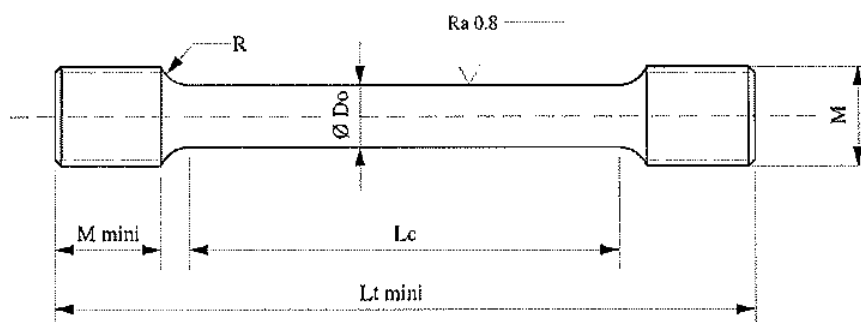
En 2015, le concept du stockage a subi une importante modification avec le choix d'injecter un matériau cimentaire bentonitique entre la roche et le chemisage. Jusque-là les études de corrosion sous contrainte étaient concentrées sur les interactions fer-argile mais cette décision a créé une nouvelle interface à étudier entre le matériau cimentaire et les aciers références. Un programme d'essais visant à étudier la résistance de ces aciers à la corrosion et à la corrosion sous contrainte a été élaboré. Une partie des résultats obtenus au moment de la rédaction de ce manuscrit font l'objet du chapitre V.

Chapitre III : Développements technologiques

Ce chapitre illustre l'analyse critique que j'ai menée sur les conditions d'essais et les solutions apportées, qui ont constitué une partie de mon implication dans le projet ANR ECCOFIC. Les différentes campagnes d'essais réalisées dans le cadre de la collaboration avec l'Andra ont en effet nécessité de faire évoluer un certain nombre de paramètres définis initialement lors des premiers essais conduits en 2008-2009.

III.A. Multi-axialité des efforts

Cette étude découle des résultats obtenus sur l'acier API5L X65, où des éprouvettes chargées à 120% de leur limite d'élasticité ont rompu (éprouvettes lisses avec soudure). L'analyse des caractéristiques mécaniques de ce matériau a montré qu'il y avait peu d'écart entre la limite d'élasticité ($R_{p0.2\%}$) et la résistance mécanique (R_m), et qu'à ce niveau de contrainte (supérieur à R_m) le matériau était fortement déformé plastiquement ce qui a entraîné sa rupture lors des essais d'amorçage en CSC (striction très importante). De plus de nombreuses éprouvettes entaillées avaient déjà, par le passé, subi des contraintes de cet ordre de grandeur, ce qui a nécessité une meilleure interprétation des résultats. Pour cela, des essais mécaniques normalisés ont été réalisés sur des éprouvettes dont la géométrie est décrite sur la Figure 53. Le diamètre du fût (4 mm) a été choisi de manière à être le plus proche possible de la section utilisée pour les éprouvettes testées dans les essais de corrosion sous contrainte.



Type	D0 (mm)	Lc (mm)	R (mm)	M	Lt (mm)
T4	4	22	4	M8	45

Figure 53 – Eprouvette de traction normalisée de type T4

Dans les mêmes conditions (vitesse de traction et température), des essais mécaniques ont été effectués sur des éprouvettes entaillées semblables à celles utilisés dans les programmes

d'essais en milieu argileux ou en milieu cimentaire. La morphologie spécifique de ces éprouvettes est présentée sur la Figure 54.

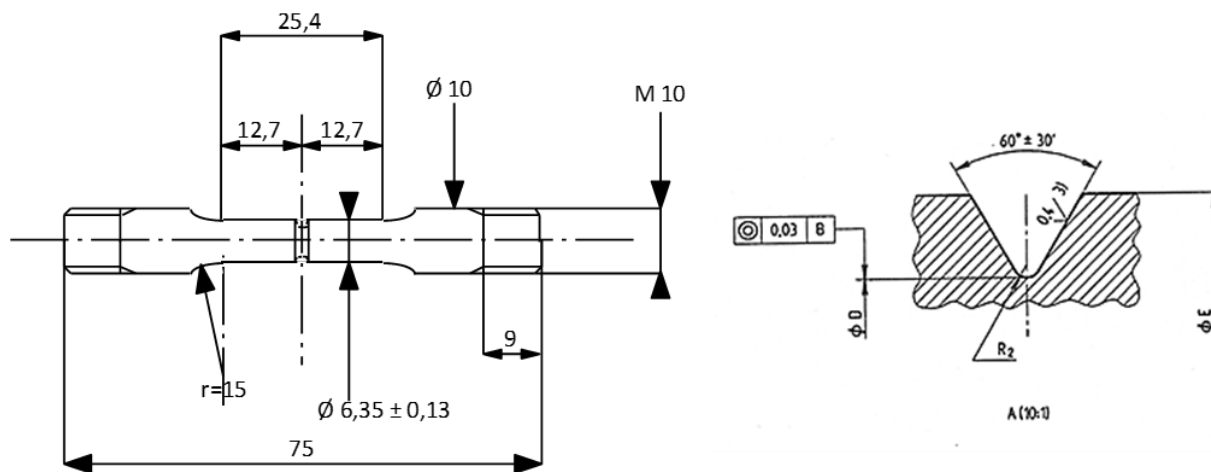


Figure 54 – Epreuve de traction entaillée

Les valeurs de limite d'élasticité utilisées pour la mise en contrainte des éprouvettes de traction entaillées sont celles obtenues pour les échantillons de traction « normalisés » donc lisses. Les valeurs de $R_{p0,2}$ obtenues sur les éprouvettes lisses ont été reportées sur les courbes tracées pour les éprouvettes entaillées de manière à estimer le niveau d'effort appliqué. Un exemple de résultat est présenté sur la Figure 55. L'étoile rouge sur la courbe de traction (à gauche sur la Figure 55) représente la limite d'élasticité obtenue lors du test de traction normalisée ; cette valeur est reportée sur la courbe de droite obtenue pour une éprouvette entaillée. On peut observer que les niveaux de déformation appliqués aux éprouvettes entaillées sont significativement plus faibles. Ce comportement s'explique par la localisation de la déformation plastique sur les éprouvettes entaillées alors qu'elle concerne toute la partie utile sur les éprouvettes lisses.

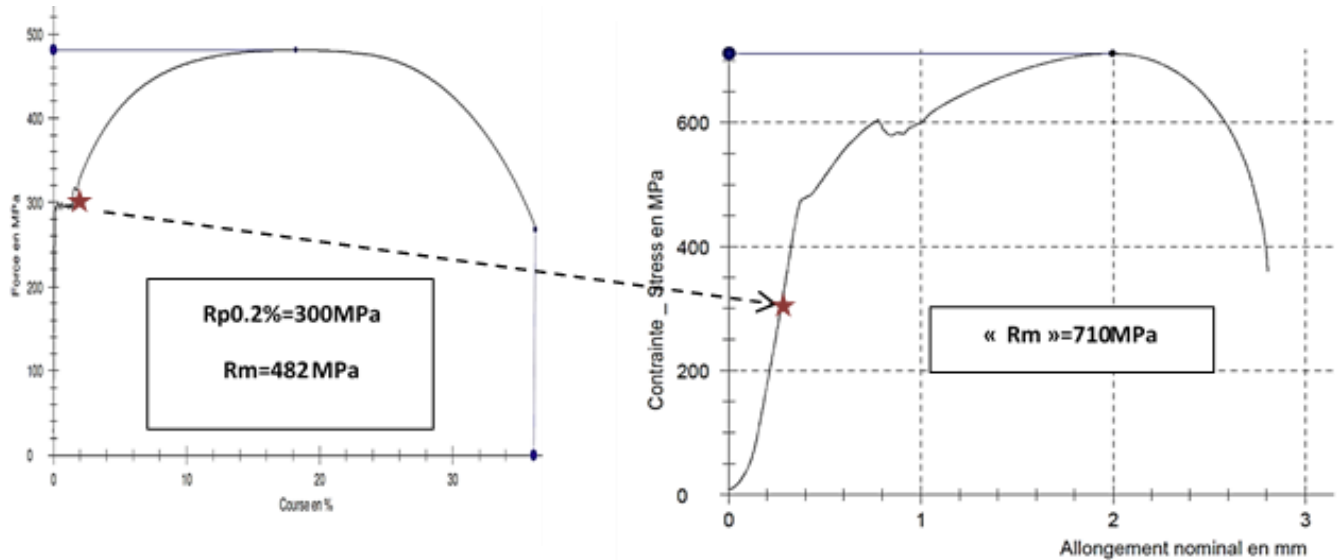


Figure 55 - Courbes de tractions obtenues pour l'acier P285NH (maquette conteneur) - Pour l'éprouvette entaillée la contrainte correspond au rapport Force / Section en fond d'entaille

III.B. Evolution de la mise en contrainte

III.B.1. Analyse de la procédure initiale de mise en charge des éprouvettes de traction

Lors de la mise en contrainte, le montage avec ressort est placé sur une machine de traction qui impose une force de compression P sur la plaque supérieure du montage (Figure 56) et permet une mise en contrainte de l'éprouvette selon la procédure suivante :

1. Initialement l'éprouvette n'est pas solidaire de la plaque supérieure du montage et une force P_0 égale à la force de traction T_0 que l'on souhaite imposer à l'éprouvette de traction est appliquée par la machine de traction. Le ressort applique une force $R_0 = P_0$ à la plaque supérieure du montage et l'éprouvette n'est soumise à aucune force de traction ou de compression.
2. L'éprouvette est serrée dans le montage de façon à ce que tout mouvement montant de la plaque supérieure lui applique une force de traction. Le serrage de la vis supérieure du montage est supposé n'appliquer aucune force à l'éprouvette et ne laisser aucun jeu lors des opérations suivantes.

3. La force de compression P de la machine est ensuite diminuée ce qui a pour effet de transférer à la chaîne de traction de l'éprouvette une force de traction qui lui impose un allongement ΔL . En conséquence, le ressort subit un allongement égal à celui de la chaîne de traction de l'éprouvette ce qui diminue de façon faible mais pas nécessairement négligeable la force qu'il développe : $\Delta R = k \Delta L$ ou k est la raideur du ressort. La force de traction effectivement appliquée à l'éprouvette est $R_0 - k \Delta L$.

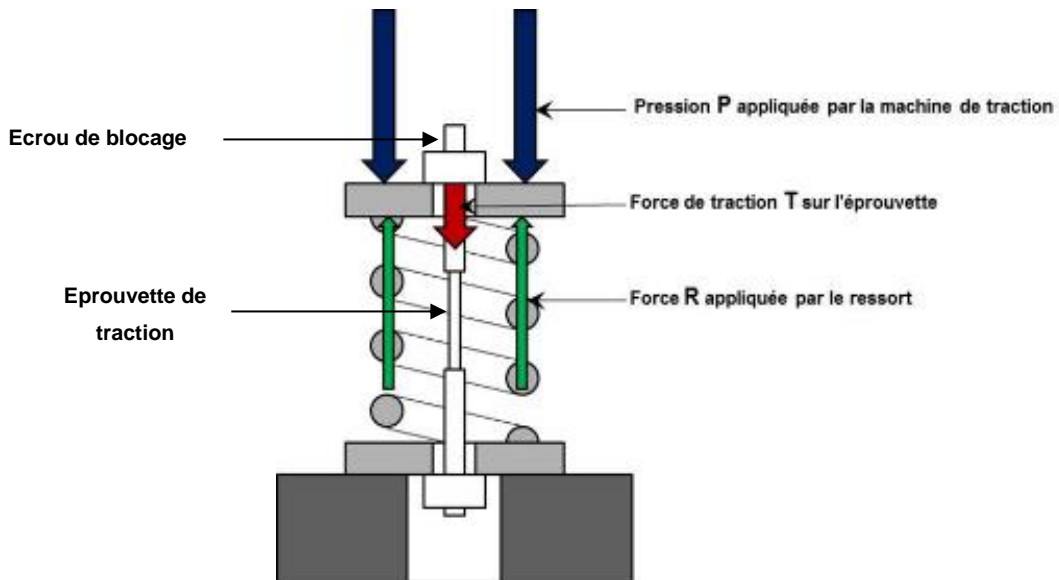


Figure 56 - Schéma de principe de la mise en contrainte utilisant une presse hydraulique

L'allongement ΔL comprend l'allongement de l'éprouvette et celui de sa chaîne de mise en tension, i.e. les têtes de l'éprouvette, les tiges de traction sur lesquelles elle est fixée, les bagues isolantes en PEEK, les deux vis de serrage et les plaques supérieures et inférieures du montage. Il est supposé que l'ensemble des déformations de la chaîne de montage sont des déformations élastiques mais cela demande à être vérifié : une légère déformation plastique des filets de mise en contrainte et des bagues isolantes en PEEK n'est pas à exclure.

III.B.2. Amélioration de la procédure de mise en contrainte

Afin de s'affranchir de la relaxation du ressort en raison de l'allongement de l'éprouvette et de la chaîne de mise en tension, il est nécessaire d'appliquer la contrainte simultanément sur le ressort et sur l'éprouvette. La technique « mécanique » en théorie la plus simple serait de visser l'écrou de blocage (Figure 56) jusqu'à obtenir la bonne compression du ressort tout en

connaissant la raideur de ce dernier. Cependant cette théorie n'est pas envisageable du fait des efforts de frottements trop importants qui s'exerceraient sur le filetage.

Partant de ce constat, j'ai pu développer une nouvelle méthode de mise en contrainte à l'Institut de la Corrosion, utilisant un anneau dynamométrique. Le principe de mise en contrainte est schématisé sur la Figure 57.

Elle présente deux avantages :

- la mise en contrainte de l'éprouvette est progressive et simultanée avec celle du ressort, ce qui permet de compenser les pertes dues à l'allongement de l'éprouvette et de la chaîne de mise en tension ;
- elle permet de s'affranchir de la mesure de raideur du ressort.

Des mesures ont été réalisées sur des éprouvettes lisses instrumentées de jauges de déformation.

Il a été mis en évidence une bonne correspondance entre les différentes mesures :

- les micro-déformations au niveau de la jauge (utilisant la loi de Hooke $\sigma = \varepsilon \times E$, dans la zone de déformation élastique, avec σ la contrainte en Mégapascals, ε la déformation et E le module d'Young) ;
- la force sur l'anneau ;
- la compression du ressort.

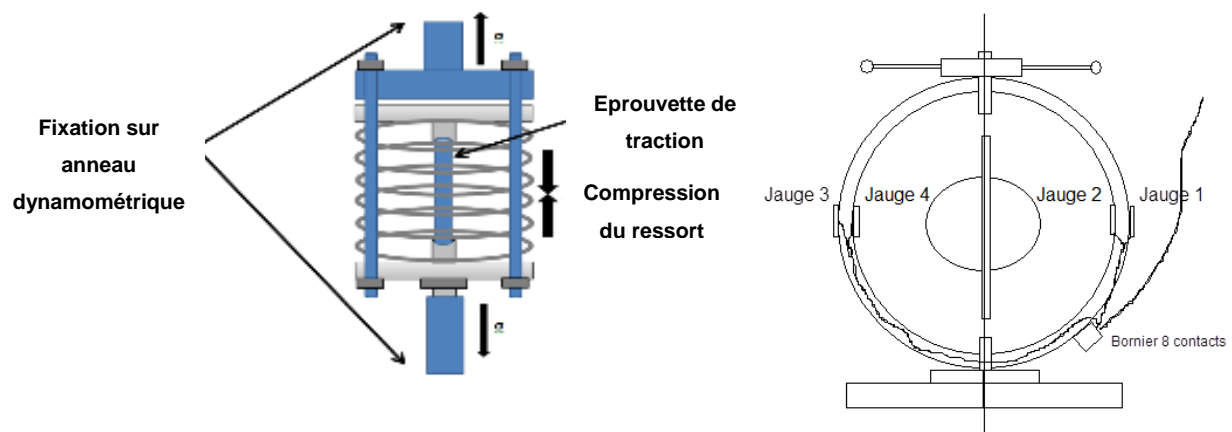


Figure 57 – Schéma de principe de la mise en contrainte au moyen d'anneau dynamométrique (contrôle de la force appliquée en temps réel)

Depuis 2016, les essais d'amorçage (milieux cimentaire et argileux) font donc appel à cette procédure de mise en contrainte. Par ailleurs, un nouveau niveau de chargement a été expérimenté, l'éprouvette est alors mise en charge à un niveau de déplacement défini en utilisant un extensomètre. Cela permet de suivre la déformation de l'éprouvette et de stopper la mise en contrainte dès l'obtention de la déformation souhaitée.

III.C. Suivi de fissures

Les essais de propagation de fissures sont particulièrement efficaces s'ils disposent d'un dispositif de suivi de la propagation de la fissure en continu. La progression de la fissure est ainsi détectée, et sa vitesse de propagation éventuellement évaluée, sans que l'essai ne soit arrêté. Plusieurs techniques sont utilisées pour détecter la propagation de fissures sur éprouvette de type mécanique de la rupture. Les trois les plus courantes sont :

- La mesure de l'ouverture de la fissure par des extensomètres ou des capteurs inductifs. Ces techniques très utilisées en fatigue sont difficiles à mettre en œuvre en corrosion sous contrainte car elles exigent un renvoi mécanique de l'ouverture de la fissure hors de la cellule de corrosion ou l'utilisation de capteurs étanches volumineux et onéreux.
- Le suivi de la déformation de l'éprouvette par une ou des jauges de contrainte collées sur la face arrière de l'éprouvette. Cette technique est également documentée dans une norme ASTM [45]. Elle demande simplement que les jauges de déformation soient isolées du milieu corrosif par un revêtement protecteur. Cependant des essais menés en ce sens ont mis en évidence la défaillance de ce système assez rapidement, durant le premier mois d'essai. Un décollement de la jauge est la cause principale de la non-efficacité de cette mesure malgré la prise de précautions (vernis, mastic spécifique).
- Les méthodes électriques (courant continu ou, parfois, alternatif) qui sont équivalentes à une mesure du changement de la résistance électrique de l'éprouvette avec la propagation de la fissure. Ces techniques sont très largement utilisées sur des alliages inoxydables [46] et elles ont acquis aujourd'hui une grande fiabilité et une précision de l'ordre du μm dans les meilleurs cas.

Compte tenu des conditions d'essais (90°C en solution), et après quelques essais préliminaires la solution électrique a été retenue. Pour suivre la propagation (ou non propagation) de fissure un micro-ohmmètre a été mis au point. Ce dernier permet de connaître avec une grande précision la valeur de la résistance de l'éprouvette. Cette valeur augmente avec la propagation de fissure, car la section permettant le passage du courant s'en retrouve dans le même temps amoindrie. La mesure est effectuée en mode alternatif (basse fréquence), ce qui permet de s'affranchir des couples thermiques ou électrochimiques au niveau des contacts. La Figure 58 représente le principe de la mesure : la résistance à mesurer se déduit simplement du rapport de deux tensions et de la valeur d'une résistance de référence selon la formule ci-dessous :

$$R_x = R_{ref} \times \frac{V_x}{V_{ref}}$$

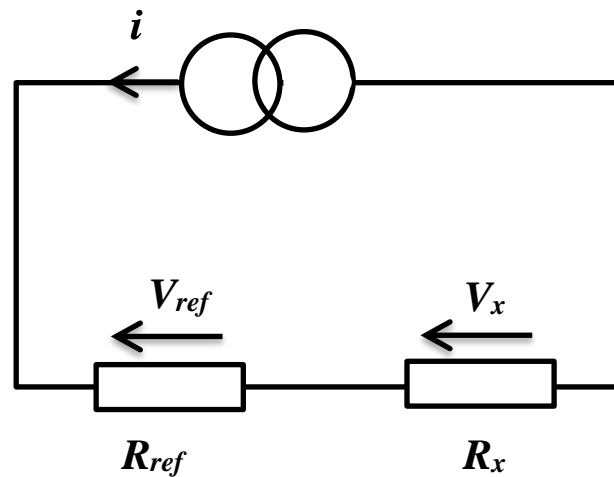


Figure 58 – Schéma de principe de la mesure électrique

Plus difficile est la compensation de la résistance des cordons et des contacts des borniers et connecteurs. Celle-ci est de 3 ordres de grandeur supérieure à ce que l'on doit mesurer. Le tableau ci-dessous donne quelques exemples de résistances parasites à comparer aux quelques dizaines de $\mu\Omega$ des échantillons à mesurer. La réactance des cordons de mesure peut aussi intervenir : l'inductance de 1 m de cordon est de l'ordre de la centaine de nH soit une réactance de 0,5 m Ω à 400 Hz. Un aperçu des ordres de grandeurs des résistances mises en jeu dans la mesure est présenté dans le Tableau 18.

Tableau 18 – Résistance électrique des différentes parties du circuit de mesure

Élément du dispositif de mesure	Résistance
1m de fil de cuivre de 1,5mm ² de section	11 mΩ
Réactance du cordon (400 Hz)	≈ 0,5 mΩ
Contact de connecteur XLR	< 3 mΩ
Piste de circuit imprimé de 5 cm largeur 2,5 mm	9,7 mΩ
Echantillon selon ASTM E647	≈ 20 μΩ

Afin de compenser les éléments parasites du circuit de mesure, la mesure de la tension V_x est effectuée au plus près de la résistance inconnue. La tension à mesurer est ramenée à un point de mesure à haute impédance par deux fils non parcourus par le courant passant dans la résistance à mesurer.

Un essai préliminaire a été réalisé lors de la pré-fissuration en fatigue d'éprouvettes CT. Au final, en mesurant la résistance de l'éprouvette au fur et à mesure des cycles, la courbe de la Figure 59 a été obtenue pour une fissure moyenne de 1203 μm. Soit une augmentation de la résistance totale de 6 μ-Ohm, ce qui donne un ratio de 5 μ-Ohm par millimètre ou 1 μ-Ohm pour 0.18 millimètre pour cette nuance d'acier (P285NH) pour une température d'environ 30°C en milieu inerte (air sec de la pièce).

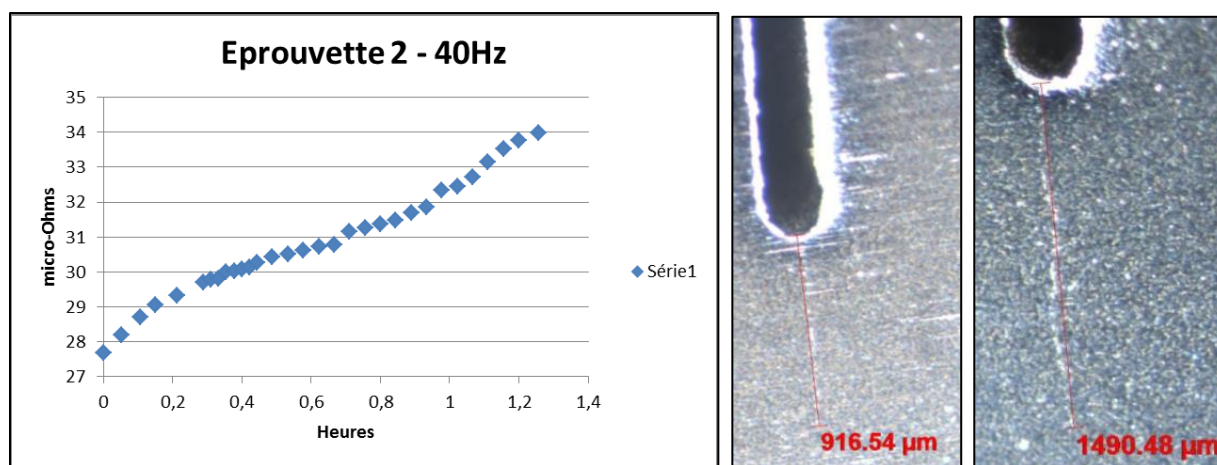


Figure 59 – Evolution de la résistance électrique d'une éprouvette en acier P285NH au cours de la pré-fissuration par fatigue et observations macrographiques des 2 faces

Parallèlement à ces techniques, les travaux de recherches réalisés à l'INSA de Lyon ont permis de mettre en œuvre un suivi de l'amorçage et de la propagation de fissures par la méthode de la corrélation d'image (DIC, Digital Image Correlation). Dans le cadre d'essais préliminaires de

fragilisation par l'hydrogène l'apparition de fissures et leurs évolutions ont pu être observées jusqu'à la rupture (essais de traction lente). La détection des fissures avant rupture est présentée sur la Figure 60.

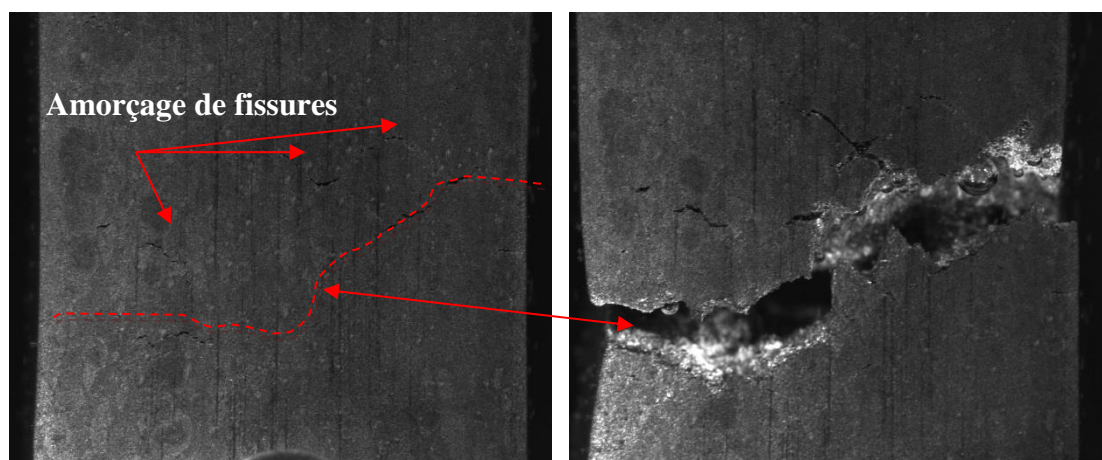


Figure 60 - Capture d'images avant et après rupture de l'échantillon (acier P285NH, suivi DIC, sous chargement cathodique)

III.D. Bilan des développements expérimentaux

L'expérience technique acquise au cours de ces dernières années m'a permis de réaliser une analyse critique des essais et de développer des techniques permettant soit une meilleure maîtrise des conditions de tests (contrainte appliquée), soit une amélioration du suivi des essais par les techniques de suivi de propagation de fissures.

D'une part un questionnement au niveau de la sollicitation mécanique réellement appliquée est apparu primordial dans l'analyse des résultats qui ont découlé des essais de CSC faisant intervenir des éprouvettes entaillées et des éprouvettes lisses.

D'autre part, dans le but d'améliorer et d'affiner les protocoles d'essais, développer une nouvelle technique de chargement tout en conservant les montages utilisés auparavant était tout aussi important, particulièrement en vue de la mise en contrainte à un niveau de déformation plastique spécifique.

Ces développements ont été mis en œuvre dans le cadre des essais de corrosion sous contrainte en milieu cimentaire décrits dans le chapitre V.

Chapitre IV : Etude des couches de produits de corrosion et de leurs influences sur la CSC

Une fois les colis mis en place et l'alvéole fermée, la température maximale attendue sera de 90°C. Comme déjà décrit précédemment, le conteneur de stockage et le chemisage seront alors soumis à un environnement évolutif d'un point de vue thermique, hydrique, mécanique et chimique. Les matériaux métalliques seront soumis à des conditions initialement oxiques puis anoxiques avec présence d'eau argileuse et/ou d'argile compacte dans certaines zones spécifiques. Ces conditions engendrent généralement des phénomènes de corrosion généralisée pour l'acier mais peuvent aussi conduire à de la corrosion localisée présentant un risque d'amorçage de fissuration assistée par l'environnement.

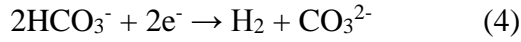
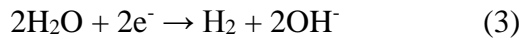
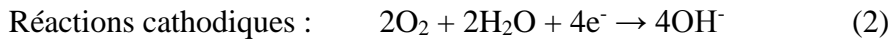
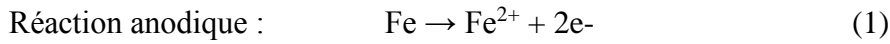
Les différents programmes d'essais conduits en milieu argileux présentés au chapitre II ont mis en évidence la formation de couches de produits de corrosion à la surface des aciers en présence d'argilite du Callovo-Oxfordien ou de son eau porale. Le ralentissement de la corrosion observé après environ 6 mois d'immersion traduit une pseudo-passivité des aciers due à la présence de ces produits de corrosion. Des analyses menées sur des échantillons dédiés ont permis d'identifier, entre autres, de la magnétite et de la sidérite [43].

Dans ce contexte, les travaux présentés dans ce volet s'inscrivent dans une étude destinée à estimer le rôle de ces produits de corrosion sur la sensibilité des aciers retenus à la corrosion sous contrainte. Dans ce but et sur la base d'une revue bibliographique de la corrosion en milieu géologique, nous avons cherché à reproduire par voie électrochimique des couches de produits de corrosion semblables à celles se formant à la surface des matériaux au contact des argilites du COx et à évaluer le caractère pseudo-passif. Pour ce dernier point, des essais de traction lente sur éprouvettes recouvertes d'une couche de produits de corrosion formée électrochimiquement ont ainsi été réalisés.

IV.A. Synthèse des travaux de la littérature concernant la corrosion dans le Callovo-Oxfordien

IV.A.1. Corrosion du fer en milieu aqueux

Le processus de corrosion des matériaux ferreux tels que le fer pur, l'acier et la fonte en milieu neutre/alcalin contenant des carbonates, résulte de l'intervention simultanée de la réaction d'oxydation du fer (réaction 1) et une réaction cathodique : la réaction de réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré (réaction 2) et la réaction de réduction de l'eau (réaction 3), en milieu anoxique. Dans ces deux cas, la réduction des ions bicarbonates est également envisagée (réaction 4) [47].



L'enrichissement de l'interface métal/solution, en ions Fe^{2+} , OH^- et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, provoque des conditions favorables pour la formation de différents produits de corrosion. L'analyse thermodynamique du système à partir des diagrammes de Pourbaix, montre qu'en milieu neutre/alcalin, le matériau métallique est recouvert d'une couche de produits de corrosion dont la composition varie en fonction de la concentration en oxygène dissous, la chimie et la concentration en carbonate de la solution, le pH, la température et le potentiel imposé.

Sur les diagrammes de Pourbaix de la Figure 61 établis par Descostes [48] à partir des données de Chivot [47], les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et les équilibres ont été calculés pour une température de 25°C.

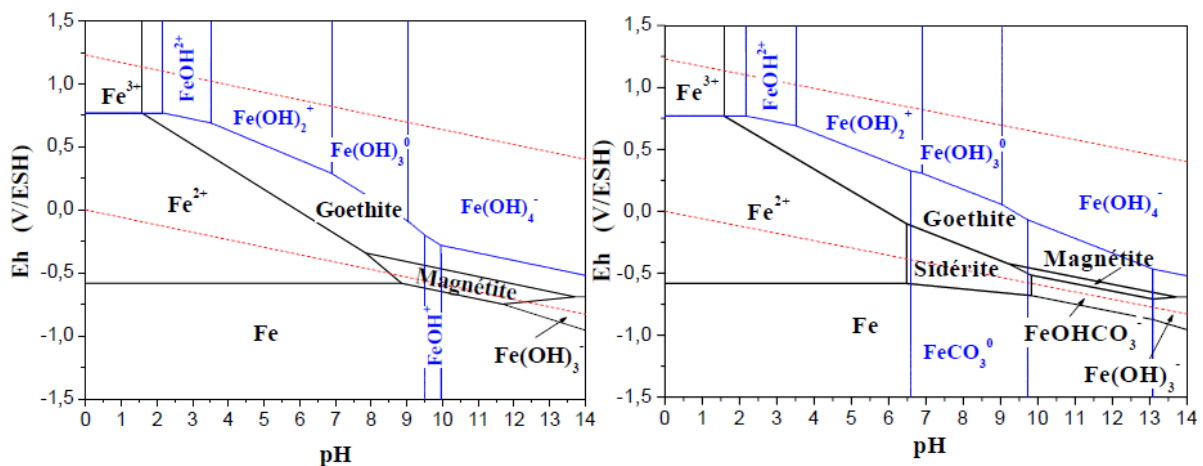
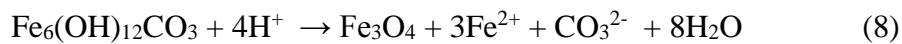
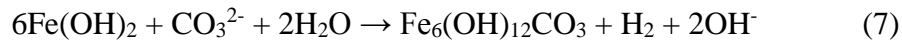
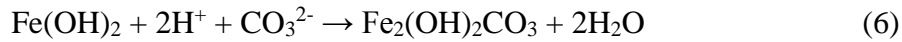
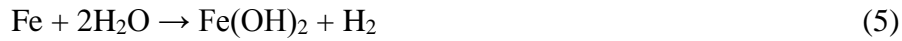


Figure 61 - Diagramme E-pH pour les systèmes fer – eau – oxygène (a/ : $\Sigma \text{Fe}=10^{-5} \text{ mol/L}$) et fer – eau - oxygène - carbone (b/ : $[\text{Fe}]=10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{HCO}_3^-]=1,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) [48]

Selon l'environnement, les couches de produits de corrosion peuvent être composées d'hydroxydes de fer de type $\text{Fe}(\text{OH})_2$, de magnétite Fe_3O_4 , de chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, de rouille verte $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3]$ et de sidérite (FeCO_3). Le domaine de stabilité de la sidérite est relativement grand, ce qui, par ailleurs, est en accord avec le fait qu'elle ait été identifiée sur de nombreux objets archéologiques [49]. En ce qui concerne la magnétite, elle se forme

préférentiellement dans des conditions réductrices et pour des pH neutres à basiques. Plusieurs réactions ont été proposées dans la littérature [50] [51] pour rendre compte de l'existence de ces composés (réactions 5 à 9) ; néanmoins, il n'y a pas de consensus sur leur mécanisme de formation.



Parmi ces composés, certains sont instables à l'air et finissent par se transformer en oxyhydroxides de fer tels que la goethite (α -FeOOH) et lépidocrocite (γ -FeOOH) [47] [50]. Les propriétés physico-chimiques des phases solides, notamment leur conductivité électronique et ionique, contrôlent alors la vitesse de corrosion du métal sur le long terme.

IV.A.1.1. Corrosion en milieu aéré

En milieu aéré carbonaté, différents auteurs [51] - [52] reportent la formation des espèces solides sur la surface du fer se rapprochant de celles prédites par les diagrammes de Pourbaix. La nature chimique de ces composés a été étudiée à l'aide des diverses techniques telles que la Spectroscopie Infrarouge, la Spectroscopie Raman, la Spectroscopie Mössbauer et la Diffraction des Rayons X.

Les essais réalisés en présence d'oxygène dissous, à température ambiante et faible concentration en carbonate (0,1 M NaHCO₃), révèlent la formation d'une couche de type hydroxy/carbonate de fer, de formule chimique [Fe₆(OH)₁₂(CO₃,2H₂O)] connue sous le nom de rouille verte. Quand la température atteint 90°C, si la concentration en oxygène dissous est faible (1,5 ppm), la couche des produits de corrosion est plutôt composée de magnétite (Fe₃O₄) [51].

La rouille verte est décrite comme une phase de transition entre l'hydroxyde ferreux (Fe(OH)₂), la magnétite (Fe₃O₄) ou la sidérite (FeCO₃), sur le long terme [51], [53], [54], [52]. Elle précipiterait sous forme de gel amorphe ou cristallin à partir des solutions à faibles concentrations de NaHCO₃ (< 0,4 M) et ce, pour des températures élevées [51], [54], [55].

D'après Abdemoula *et al.* [50], ce composé se transforme en goethite (α -FeOOH) ou lépidocrocite (γ -FeOOH), lors du stockage des échantillons.

Plus récemment, Jeannin *et al.* [56], ont étudié la corrosion d'un acier au carbone en contact avec une couche minérale, constituée de différents éléments (silice, kaolinite, chlorite et montmorillonite), immergée pendant 20h dans une solution à 0,1 mol.L⁻¹ de NaHCO₃ aérée, à température ambiante. Les auteurs montrent que la présence des minéraux modifie de façon significative les premiers stades du processus de corrosion car ils constituent une barrière physique qui empêche la formation de la couche « pseudo-passive ». La rouille verte et la sidérite ont été identifiées comme produits de corrosion même si ces produits présentent quelques interactions spécifiques avec les ions libérés par les minéraux. De plus, certaines particules adhèrent parfois à la surface métallique et limitent la passivation de l'acier.

IV.A.1.2. Corrosion en milieu désaéré

Pour contribuer à la problématique de la fiabilité du stockage des déchets radioactifs, la corrosion du fer en milieu carbonaté sous conditions anoxiques est devenue un sujet récurrent depuis une dizaine d'années. Les études réalisées sont articulées autour de trois axes fondamentaux complémentaires :

- La recherche sur la corrosion des analogues archéologiques
- L'étude de la corrosion sur des échantillons directement au contact de l'argilite saturée par une eau synthétique représentant la chimie de l'eau porale
- Les essais accélérés en laboratoire sur des échantillons en acier placés dans une eau simulant l'eau porale.

a) Apport des analogues archéologiques

Dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs, les objets archéologiques peuvent être utilisés comme des analogues pour le stockage à long terme et apporter des informations sur le comportement du fer du point de vue de la corrosion. Ces objets présentent l'avantage d'avoir évolué en milieu naturel et d'être donc représentatifs d'une évolution sur une longue période ; néanmoins, ils ne peuvent être considérés comme des homologues de corrosion car les conditions de stockage et les matériaux sont différents.

L'analyse des objets archéologiques révèle que les couches de produits de corrosion sont majoritairement constituées de carbonate de fer sous forme de chukanovite, de sidérite ainsi

que de magnétite et de goethite [57], [49]. La rouille verte est un produit de corrosion qui n'a jamais été observé sur des objets archéologiques. Ce composé est considéré comme une espèce métastable par rapport à la sidérite [53]. La morphologie et la structure des produits de corrosion est relativement complexe et varie d'un site d'enfouissement à l'autre. Ponctuellement, de la calcite et du sulfure de fer ont été également identifiés [57], [49]. Une schématisation des couches de produits de corrosion observées en conditions anoxiques est présentée sur la Figure 62.

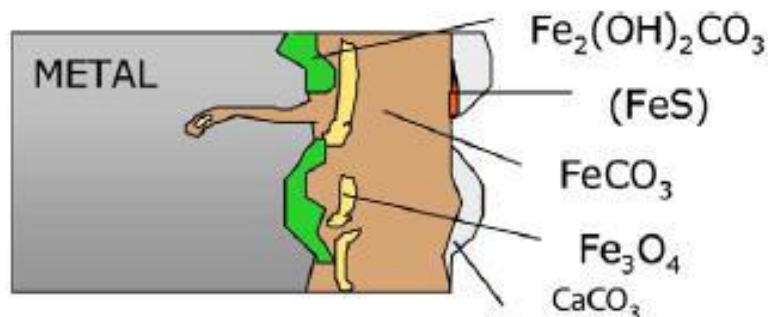


Figure 62 - Schématisation des couches de produits de corrosion observées en conditions anoxiques [57]

b) Etude de la corrosion sur des échantillons au contact direct de l'argilite

Ces travaux représentatifs des conditions géologiques de stockage à l'échelle du laboratoire visent à mesurer in situ la variation de la vitesse de corrosion du fer et des aciers faiblement alliés. Il est ensuite procédé à la caractérisation post mortem des produits de corrosion ainsi formés [58], [59], [60], [61], [62]. Dans ces travaux, il a été montré que les produits de corrosion étaient formés de plusieurs couches : à l'interface métal/oxyde, une couche de magnétite ; puis, le plus souvent une couche intermédiaire composée de filons riche en silicium et enfin, une couche externe de sidérite. Des produits minéraux, issus du contact avec l'argilite (notamment du calcium), ont été détectés.

La structure fine des couches protectrices de produits de corrosion formée au contact de l'argile après stabilisation est présentée sur la Figure 63 (projet Corrida, après 3,33 années, épaisseur de la Couche de Produits Denses comprise entre 5 et 40 μ m). Neff en 2003 [63] a introduit une terminologie de manière à décrire la structure des couches de produits de corrosion observées sur les aciers au contact de l'argile du Callovo-Oxfordien. Le substrat métallique désigné par M est formé du métal non corrodé et des inclusions (I) qu'il contient. La couche de produits de corrosion directement en contact avec le métal est appelée couche de produits denses (CPD), car ce sont les produits de corrosion les plus homogènes. La couche surmontant la CPD a été nommée milieu transformé (MT). Les deux couches CPD et MT, qui paraissent séparées par un

filon continu riche en silicium, sont principalement composées de carbonates de fer sous forme de sidérite (FeCO_3) ou de chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) avec des zones plus riches en calcium dans le MT. Le milieu transformé a préservé des marqueurs de l'argilite tels que l'aluminium, le potassium et le silicium en plus faibles proportions que dans l'argilite non altérée. Il se distingue de plus de l'argilite par une concentration plus homogène en fer.

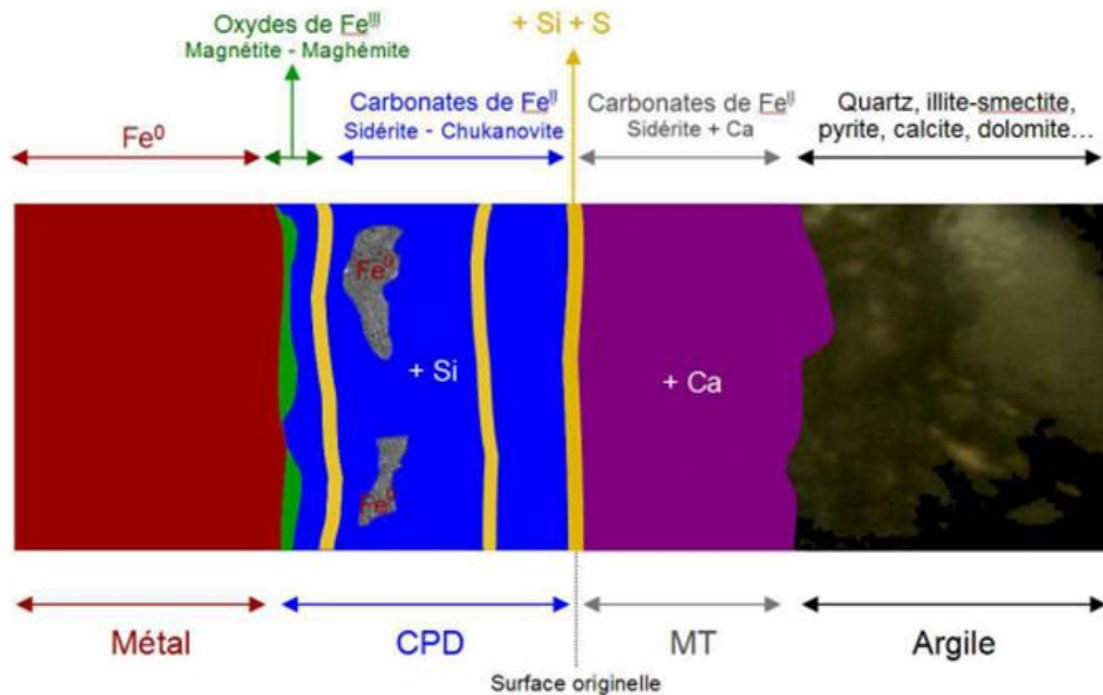


Figure 63 – Représentation schématique de la couche de produits de corrosion formée sur un acier au carbone dans l'argile compacte saturée à 90°C après 3,33 ans [64]

Les travaux issus de l'expérimentation MCO (étude de la corrosion des aciers au contact direct du milieu géologique) réalisés dans le laboratoire du Centre de Meuse-Haute-Marne ont mis en évidence la formation de magnétite et de Fe-silicates en couche interne et de sidérite et chukanovite en couche externe pour des coupons d'acier avec de faibles vitesses de corrosion ($\leq 90 \mu\text{m/an}$). En revanche pour des vitesses de corrosion élevées ($\approx 200 \mu\text{m/an}$), un hydroxychlorure de fer a été observé en couche interne et la sidérite en couche externe. La présence de cet hydroxychlorure de fer et son enrichissement à l'interface métal-produits de corrosion est apparue comme la signature d'une corrosion qui s'entretient à l'état actif. Comparativement à cela, pour les échantillons à l'état pseudo-passif, aucun enrichissement en chlore n'a été détecté.

On peut donc retenir que la sidérite, la magnétite et la chukanovite sont les trois principaux produits de corrosion observés dans les couches formées sur les aciers au carbone au contact de l'argilite du COx ou de suspensions argileuses.

c) Essais accélérés en laboratoire en présence d'eau porale synthétique

Parmi les espèces présentes dans l'eau interstitielle de l'argilite, les carbonates sont supposés être les principaux constituants qui vont influencer la composition de la couche de produits de corrosion. De ce fait, des essais en milieux simulés, plus faciles à maîtriser, sont donc réalisés. Ces milieux sont constitués d'une eau contenant essentiellement des hydrogénocarbonates [54], [55], [65]. Ces travaux sont les plus nombreux. L'influence de certains ions en solution tels que les chlorures et les sulfates a été également étudiée [52]. La plupart des études reposent sur une approche électrochimique dédiée à la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu et sur la caractérisation des produits de corrosion au moyen des techniques d'analyse mentionnées précédemment. Refait *et al.* [54] ont montré qu'en appliquant une polarisation anodique de l'ordre de 100 à 200 mV supérieure au potentiel d'abandon, il était possible de former des couches de produits de corrosion dont la nature est dépendante de la composition du milieu. Ainsi pour des teneurs en NaHCO_3 inférieures à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ la magnétite est le produit de corrosion majoritaire alors que pour des concentrations en NaHCO_3 supérieures, la sidérite est prépondérante.

En ce sens Nishimura en 2008 [65] a mis en évidence l'influence de la chimie de la solution et de la sollicitation anodique appliquée. Les produits de corrosion ainsi obtenus en conditions anoxiques sont présentés dans le Tableau 19 en fonction du niveau de polarisation et de la teneur en NaHCO_3 .

Tableau 19 – Composition de la couche de produits de corrosion formés dans des solutions de NaHCO₃ à différents potentiels [65]

[NaHCO ₃]	1 mol/L	0,1 mol/L	0,02 mol/L
-750mV/ECS	FeCO ₃	Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃	Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃
-700mV/ECS	FeCO ₃	Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃ + Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃	Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃
-650mV/ECS	~	Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃ + Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
-600mV/ECS	FeCO ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄

Suivant les conditions expérimentales, la chukanovite, la rouille verte, la sidérite et la magnétite ont été les produits de corrosion identifiés ; néanmoins, les études montrent que la composition et la morphologie de la couche est influencée par la chimie de la solution, la concentration en carbonate, le pH, la température et le potentiel appliqué.

IV.A.1.3. Bilan de la synthèse bibliographique

Toutes les études réalisées en milieu neutre/alcalin carbonaté en présence ou non d'éléments minéraux, issus de l'argilite par exemple, démontrent que les matériaux ferreux présentent des phénomènes de dissolution au contact d'un fluide simulant l'eau porale contenue dans la roche hôte. Ce processus est accompagné de la formation d'une couche de produits de corrosion constituée essentiellement d'un mélange d'hydroxydes et de carbonates de fer. Il a été montré que la composition du film est significativement influencée par les conditions d'expérimentation ; néanmoins, sur le long terme, les composés identifiés évoluent vers deux phases plus stables et relativement protectrices vis-à-vis de la corrosion des matériaux métalliques : la magnétite (Fe₃O₄) et la sidérite (FeCO₃). La magnétite correspond à la couche interne des produits de corrosion, proche du métal et la sidérite se trouve principalement au contact du milieu, elle correspond à la couche externe. Il faut souligner que certains ions présents dans les roches (notamment le calcium et le silicium) sont incorporés dans les produits de corrosion ; leur rôle sur les propriétés protectrices des couches pseudo-passives n'a pas été étudié.

Afin d'évaluer la sensibilité à la corrosion sous contrainte des aciers faiblement alliés, la formation de la couche de produits de corrosion, supposée se former sur de nombreuses années, doit être accélérée et reproduite au laboratoire. La littérature montre que ce processus peut être

activé en appliquant une sollicitation potentiostatique, pour un potentiel anodique suffisamment élevé. Le milieu d'étude reproduit en laboratoire doit être suffisamment représentatif du milieu de stockage. Sa composition doit être optimisée pour favoriser la formation des produits visés et contenir le moins d'éléments différents pour diminuer les dispersions liées à la composition de la couche.

Des travaux antérieurs révèlent que la magnétite et la sidérite peuvent être formées sous conditions anoxiques, en solution aqueuse, riche en hydrogénocarbonates. Les faibles concentrations de bicarbonate en solution ($0,001 \text{ mol.L}^{-1}$) stabilisent les phases contenant majoritairement des hydroxydes alors que les fortes concentrations (1 mol.L^{-1}) favorisent quant à elles, la formation des composés carbonatés.

IV.A.2. Reproduction des couches de produits de corrosion en laboratoire

L'examen des données de la littérature ont permis d'orienter le choix des paramètres permettant de développer des couches de produits de corrosion représentatives. La technique du potentiel imposé a été utilisée de manière à former le film pseudo-passif, en appliquant une légère sollicitation anodique, dont le niveau a été déterminé à partir de courbes de polarisation. Les essais ont ainsi été réalisés sous conditions anoxiques et pour une concentration moyenne de $0,02\text{-}0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaHCO_3 . Les effets du temps d'immersion et de la température sur les propriétés de la couche pseudo-passive ont également été étudiés à l'aide d'autres techniques électrochimiques complémentaires telles que le tracé des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

IV.A.2.1. Protocole expérimental

Les premiers travaux de synthèse des produits de corrosion ont été menés sur des disques de 50 mm de diamètre (surface utile $9,62 \text{ cm}^2$) et 3 mm d'épaisseur usinés en acier API 5L X65, qui est à ce jour le matériau de référence pour le chemisage. Pour rappel il s'agit d'un acier ferritique à grains fins, contenant un faible taux de perlite.

Avant chaque expérimentation la surface testée de l'échantillon a été polie au papier SiC du grade 180 au grade 1200, avant d'être rincée à l'eau distillée puis à l'éthanol et séché à l'acétone. L'échantillon est ensuite introduit dans la cellule, le contact électrique étant assuré par une rondelle en cuivre (Figure 64).

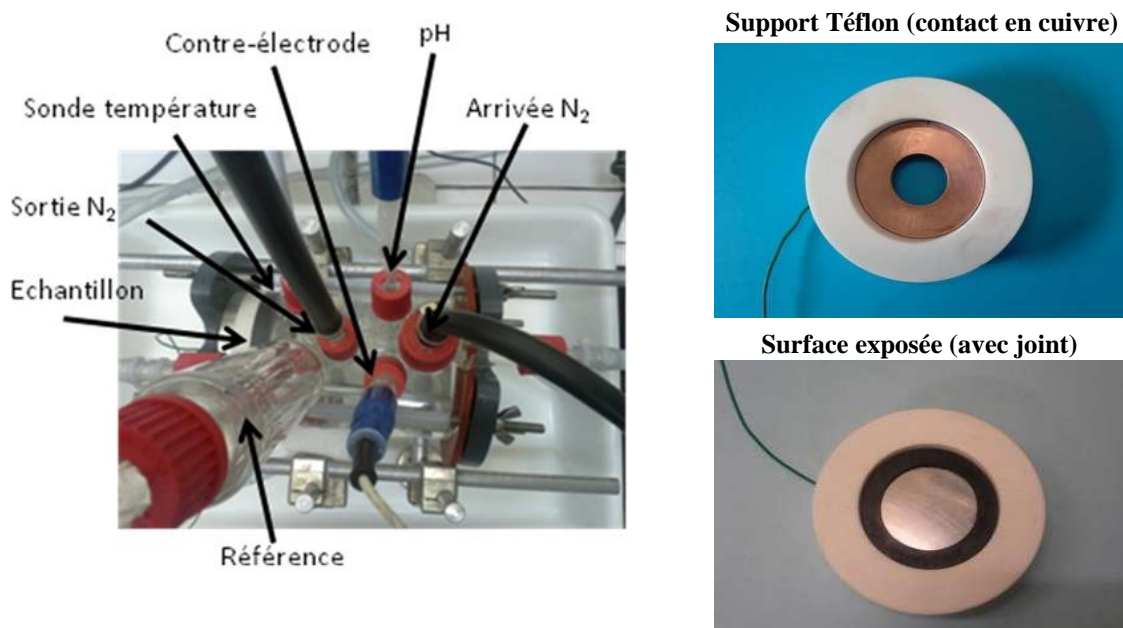


Figure 64 - Cellule électrochimique thermostagée et support d'échantillon

Les différentes expérimentations ont été réalisées dans une cellule thermostagée en verre, équipée d'un montage 3 électrodes, à l'aide d'un potentiostat/galvanostat EG&G Model 273A. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (porte électrode déporté et réfrigéré avec allonge) et la contre électrode est en platine.

En vue de former une couche de produits de corrosion, les échantillons ont subi un cycle électrochimique identique, décrit sur la Figure 65.

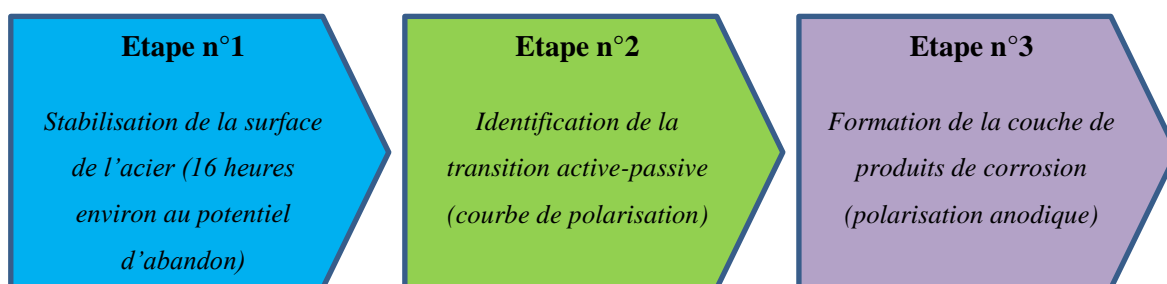


Figure 65 – Protocole de reproduction des couches de produits de corrosion par voie électrochimique

Le protocole électrochimique utilisé s'inspire des travaux de N.Ochoa [66] réalisés en 2014 sur ce même sujet. La première solution utilisée est une solution à 0,5M de NaHCO_3 , désaérée sous balayage d'azote pendant environ 2 heures avant introduction dans la cellule. La cellule est alors chauffée de manière à obtenir une température de solution visée à 90°C . Les premiers essais de mise au point se sont déroulés à 78°C et 85°C avant que la méthode de chauffage ne

soit optimisée pour atteindre 90°C. Un bullage de gaz a été maintenu pendant toute la durée des essais, soit de l'azote, soit un mélange azote-CO₂, afin d'évaluer l'influence de la composition du gaz sur la nature de produits de corrosion.

Le protocole électrochimique utilisé était le suivant :

- une période au potentiel d'abandon à partir du remplissage de la cellule et pour une durée de 16 heures ;
- ensuite une courbe de polarisation est tracée entre -1V/ECS et -0,6V/ECS à la vitesse de 0,16mV/s ; pour les derniers essais le potentiel de départ a été décalé à -900 mV/ECS de manière à ce que la surface soit très légèrement cathodique et à ce que la couche de produits de corrosion formée au potentiel d'abandon, à la surface de l'échantillon, ne soit pas réduite. Cependant il sera montré dans la suite de ce chapitre que le potentiel d'abandon a tendance à remonter dans certaines conditions, et qu'un potentiel appliqué de -900mV/ECS peut tout de même s'avérer très cathodique.
- enfin l'échantillon est polarisé à -0,6V/ECS pendant 5 heures. Pour les coupons testés en conditions de gaz variables (mélange N₂-CO₂ puis CO₂), la durée totale a été portée à 10 heures, 5 heures dans chaque condition de gaz.

Afin de mieux appréhender le développement des couches de produits de corrosion et leurs évolutions dans le temps, des mesures de résistance de polarisation RP ont également été effectuées. Dans ce type de mesure, il s'agit d'effectuer un balayage lent sur une plage faible de potentiel ($\pm 20\text{mV}$ environ) autour du potentiel d'abandon E_{corr} . Il est ainsi possible d'extraire la valeur de la résistance de polarisation RP, qui correspond à l'inverse de la pente de la courbe $j = f(E)$ à $E = E_{\text{corr}}$. Le courant de corrosion peut être déduit de la valeur de résistance de polarisation. Cette méthode permet d'effectuer une mesure rapide et peu perturbante pour le système, étant donné que l'amplitude de la variation de potentiel autour du potentiel de corrosion est faible. A la fin du protocole électrochimique, l'échantillon a été extrait de la cellule, séché et placé dans un congélateur afin de limiter l'altération de la couche formée.

Les produits de corrosion obtenus ont été caractérisés par des analyses par diffraction des rayons X (DRX) en incidence rasante (raie $K\alpha$ du cuivre). Cette technique permet de caractériser des films minces de produits de corrosion obtenus par voie électrochimique notamment. Afin d'analyser la couche de produits de corrosion dans son épaisseur des observations au microscope électronique à balayage (MEB) après polissage ionique (ILION) ont également été effectuées.

IV.A.2.2. Résultats et observations

L'ensemble des expérimentations mises en œuvre dans le cadre de la synthèse électrochimique de couches de produits de corrosion est présenté dans le Tableau 20.

Le suivi électrochimique a permis de déterminer que le comportement de l'échantillon durant la période d'immersion initiale au potentiel d'abandon diffère selon la nature du gaz injecté. Sous bullage d'azote et pour une température de 90°C, la surface de l'acier a tendance à s'anoblir naturellement après environ 10 heures d'immersion, alors qu'en présence d'une pression partielle de 0,5 bar de CO₂, il se maintient à un niveau compris entre -700 et -850 mV/ECS. La Figure 66 illustre ces observations.

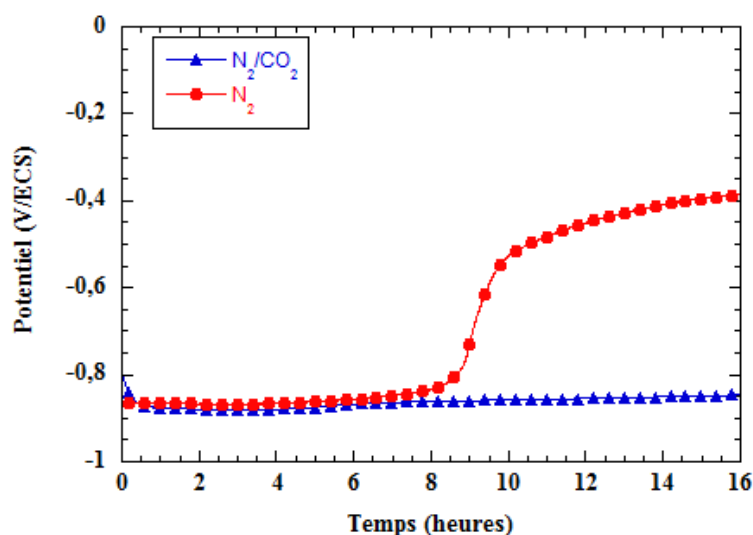


Figure 66 – Evolution du potentiel d'abandon pour l'acier X65 dans une solution 0,5M NaHCO₃ désaérée sous N₂ pur (test #3) ou sous N₂/CO₂ (test #2 du Tableau 20)

Tableau 20 – Récapitulatif des expérimentations de reproduction de couches de produits de corrosion

Paramètre testés	Référence Test	Gaz utilisé	Solution utilisée	Durée immersion au potentiel de corrosion (heures)	Potentiel de corrosion à la fin de la période d'immersion (mV/ECS)	Durée de polarisation à -600mV/ECS (heures)	Résultats DRX
Influence CO ₂	#1	Azote	0,5M NaHCO ₃	16	-550	-	-
	#2	Azote/CO ₂	0,5M NaHCO ₃	16	-845	5	Sidérite (FeCO ₃)
	#3	Azote	0,5M NaHCO ₃	16	-400	5	Magnétite (Fe ₃ O ₄), rouille verte (Fe ₆ (OH) ₁₂ (CO ₃))
Reproduction des couches de produits de corrosion en 2 phases	#4	Azote puis Azote CO ₂	0,5M NaHCO ₃	16	-450	10	-
	#5	Azote/CO ₂ puis Azote	0,5M NaHCO ₃	16	-820	10	Sidérite (FeCO ₃)
	#6	Azote/CO ₂ puis Azote	0,5M NaHCO ₃	16	-710	10	Sidérite (FeCO ₃)
Potentiel libre	#8	Azote	0,5M NaHCO ₃	22	-430	OCP + mesures de RP	Magnétite (Fe ₃ O ₄), rouille verte (Fe ₆ (OH) ₁₂ (CO ₃))
Influence de la période initiale au potentiel libre	#9	Azote/CO ₂	0,5M NaHCO ₃	5 min	Polarisation immédiate	20	Sidérite (FeCO ₃)
	#10	Azote	0,5M NaHCO ₃	5 min	Polarisation immédiate	20	Sidérite (FeCO ₃)
Evolution de la couche de produits de corrosion	#11	Azote/CO ₂	0,5M NaHCO ₃	20h	Mesures de RP initiale et finale - OCP		Sidérite (FeCO ₃)
	#12	Azote/CO ₂	0,5M NaHCO ₃	5min	RP initiale - 10 h polarisation - 600mV/ECS - RP1 - OCP 6h - RP2 - OCP 6h - RP fin		-
Reproduction magnétite seule	#13	Azote	0,02M NaHCO ₃	0,5	CP puis maintien -600mV pendant 24h		Magnétite (Fe ₃ O ₄)

La mesure du potentiel d'abandon observé après immersion en milieu désaéré sous N_2 montre ainsi un anoblissement de la surface du matériau témoignant de la formation d'une couche de produits de corrosion relativement protectrice après 16h d'immersion. Ce constat est validé par les essais potentiodynamiques présentés Figure 67.

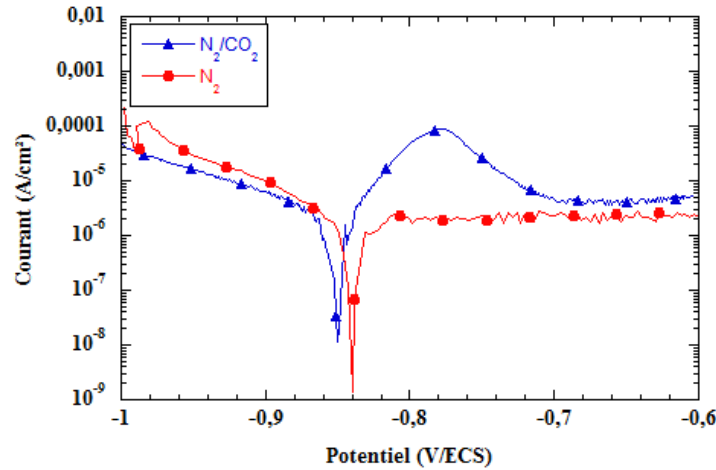


Figure 67 - Courbes de polarisation pour l'acier X65 testé dans une solution 0,5M $NaHCO_3$ désaérée, après 16 heures d'immersion à $90^\circ C$

L'anoblissement de l'acier X65 en condition désaérée est confirmé par l'absence de pic d'activité anodique observé sur la courbe de polarisation de la Figure 67. En revanche une transition active/passive apparaît dans le domaine anodique pour la courbe relative au milieu N_2/CO_2 . Des essais complémentaires de mesures de résistance de polarisation ont été réalisés sous azote. Ces mesures ont été effectuées ponctuellement toutes les heures pendant une immersion de 24 heures au potentiel d'abandon. L'évolution du potentiel et de la résistance de polarisation est présentée Figure 68.

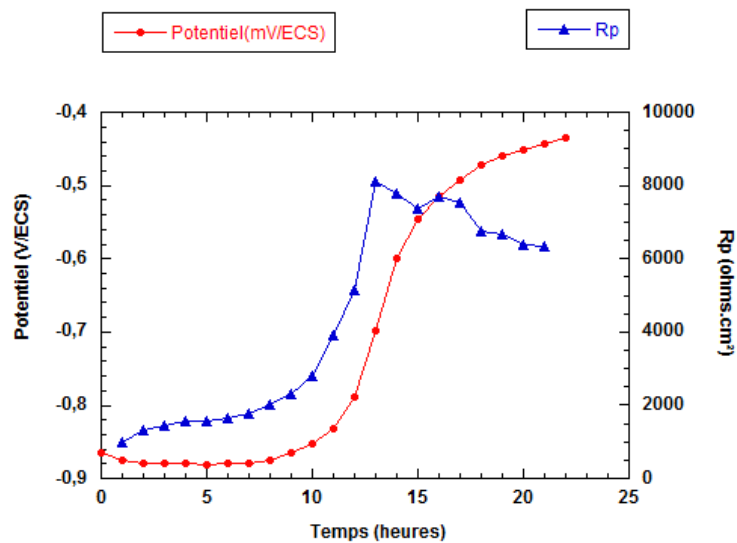


Figure 68 - Suivi de la résistance de polarisation sous azote en solution 0,5M $NaHCO_3$ au potentiel d'abandon à $90^\circ C$ (test #8 du Tableau 20)

En milieu désaéré sous azote la couche de produits de corrosion est plus protectrice, avec la présence de magnétite, d'après les résultats antérieurs de N. Ochoa [66]. Par ailleurs les résultats d'analyse DRX montrent la présence d'une très fine couche de magnétite à la surface de l'échantillon (diffractogramme de l'échantillon du test #8 présenté sur la Figure 69, GR pour rouille verte et M pour magnétite).

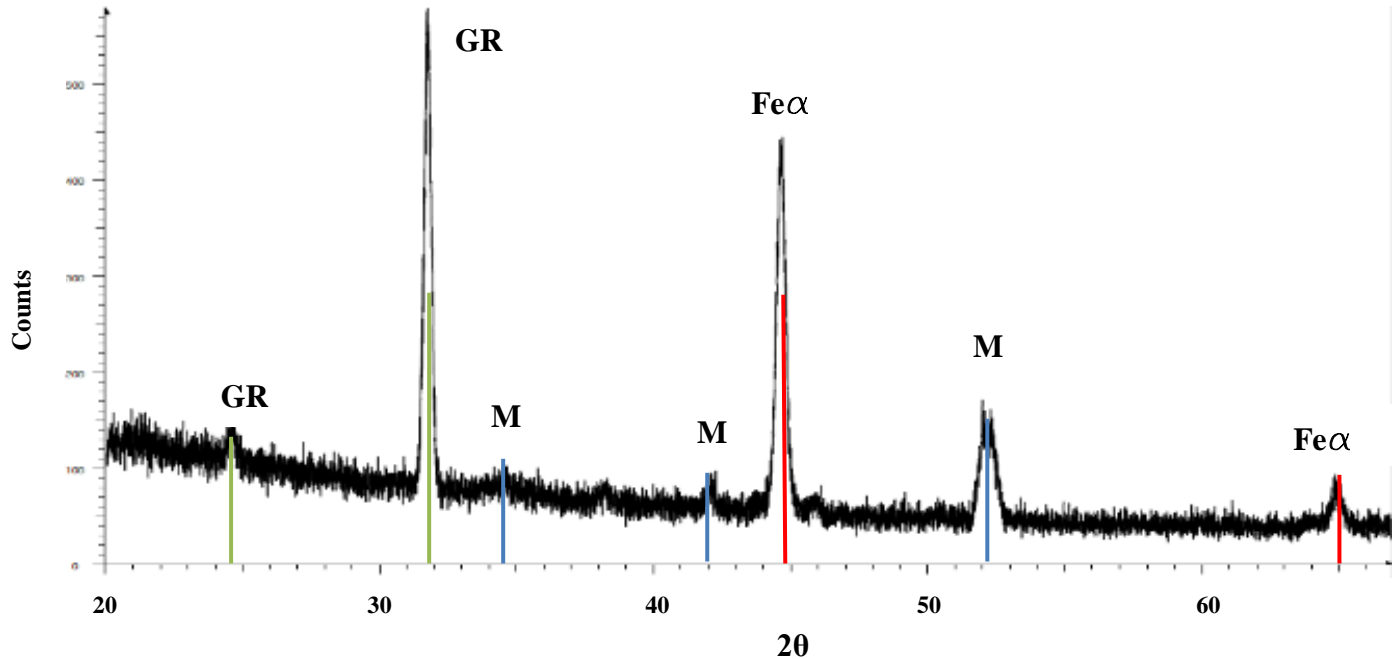


Figure 69 – Diffractogramme de l'échantillon en acier API 5L X65, test #8 du Tableau 20 (GR pour rouille verte et M pour magnétite)

Lorsque du dioxyde de carbone est introduit dans le milieu et sous une légère polarisation anodique (-0,6V/ECS), une couche de sidérite est apparue systématiquement en surface externe de l'échantillon comme le montre le diffractogramme de l'échantillon issu du test #10 (Figure 70, S pour sidérite).

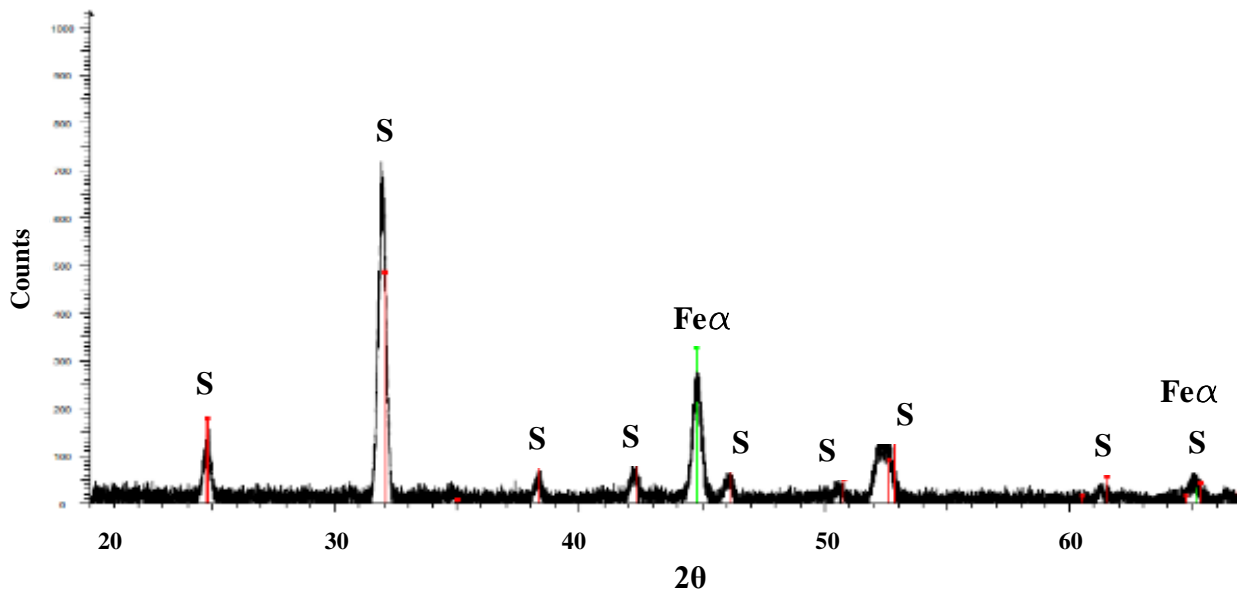


Figure 70 - Diffractogramme de l'échantillon en acier API 5L X65, test #10 du Tableau 20 (S pour sidérite)

A la suite de ces différents essais de reproduction de couches de produits de corrosion, des analyses MEB en coupe ont été réalisées de manière à observer la structure de cette couche constituée vraisemblablement, au vu des analyses DRX, de magnétite et de sidérite. Pour cela, les échantillons ont subi une préparation spécifique :

- Une découpe lente et minutieuse à la scie diamantée de petites portions d'échantillons (5x5mm)
- Un collage à la laque d'argent sur un masque en titane nécessaire au polissage ionique
- Un polissage ionique de la coupe.

La Figure 71 présente le dispositif de polissage ainsi qu'une observation MEB à faible grossissement de l'échantillon en vue de coupe.

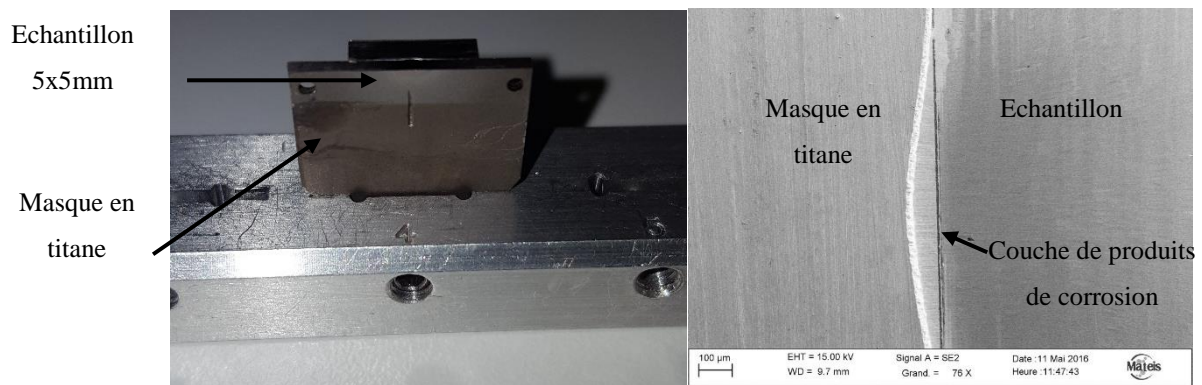


Figure 71 – Echantillon collé sur masque en titane à gauche et observation MEB (faible grossissement) de la zone polie

Des analyses MEB ont ensuite pu être effectuées de manière à identifier la structure de la couche de produits de corrosion. La Figure 72 présente une observation réalisée sur l'échantillon issu du test #2, pour lequel une couche externe de sidérite avait clairement été mise en évidence lors des analyses DRX. Observée au MEB en coupe, cette couche comporte différentes zones :

- Une couche de sidérite à petits grains plutôt sous la forme d'un dépôt à l'interface avec le milieu
- Une couche discontinue attribuée à la magnétite à l'interface métal-produits de corrosion (présence importante d'oxygène sur le spectre EDX)
- Entre les deux, une couche plus épaisse de sidérite à gros grains.

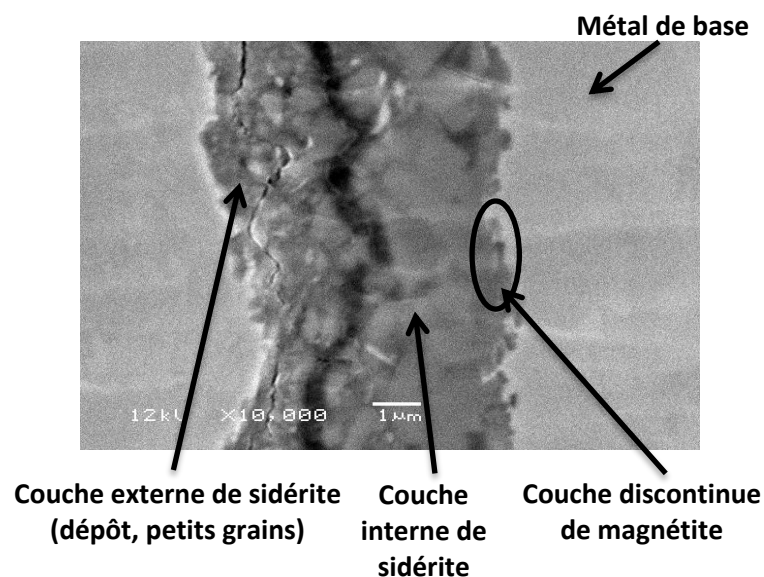


Figure 72 – Observation MEB en coupe de la couche de produits de corrosion (échantillon du test #2 du Tableau 20)

IV.A.2.3. Evolution de la couche de produits de corrosion

Afin de se rapprocher des conditions de stockage géologique, le comportement de la couche formée en milieu 0,5M de NaHCO_3 a été caractérisé en présence d'eau porale (eau synthétique de Bure). Pour ce faire, à l'issue du protocole électrochimique défini (5 heures de polarisation à -0,6V/ECS dans une solution à 0,5M de NaHCO_3 à 90°C sous bullage d'un mélange N_2/CO_2), la solution de bicarbonate a été remplacée par une solution synthétique d'eau porale tout en maintenant les conditions anaérobies. Des mesures de résistance de polarisation ont alors été réalisées ponctuellement à l'issue de périodes au potentiel d'abandon (6 heures).

Lors du premier essai de ce type, une résistance de polarisation de 56 k Ω a été mesurée après 10 heures de polarisation à -0,6V/ECS. Cette valeur a très significativement chuté lors du remplacement de la solution par l'eau porale synthétique (1 k Ω). Une explication de cette chute brutale de la résistance de polarisation semble liée au pH de la solution. En effet en milieu bicarbonate (0,5M NaHCO_3) à 90°C sous 500mbar de pression partielle de CO_2 , le pH de la solution est d'environ 8,3. Lors du remplacement de la solution le gaz utilisé était le même et le pH de l'eau synthétique de Bure dans ces conditions est inférieur à 5 ce qui a vraisemblablement conduit à la désintégration de la couche de produits de corrosion.

Cette hypothèse a été confirmée par un contre-essai où, lors du changement de solution, la nature du gaz a également été modifiée, en conservant uniquement l'azote, ce qui engendre un pH d'environ 7,5 à 90°C. Des mesures de résistance de polarisation ont ensuite été réalisées (Tableau 21). La valeur mesurée après introduction de l'eau porale synthétique a diminué (5 k Ω) mais dans la suite de l'expérimentation elle est remontée à la valeur mesurée après polarisation et s'est maintenue dans le temps. Ce protocole de reproduction des couches de produits de corrosion a par la suite été utilisé pour évaluer la sensibilité à la corrosion sous contrainte d'éprouvettes pseudo-passivées électrochimiquement au cours d'essais qui sont détaillés dans la suite de ce chapitre.

Tableau 21 – Résistances de polarisation mesurées à différents intervalles de temps (avant et après introduction de l'eau porale synthétique)

	Résistance de polarisation (k Ω .cm ²)	Gaz utilisé
Initiale	0,3	N ₂ /CO ₂ (50%-50%)
Fin polarisation	10	
Introduction eau de Bure	5	N ₂
Après 6h à l'OCP (eau de Bure)	12	
Après 12h à l'OCP (eau de Bure)	13	

IV.A.3. Bilan – Corrosion dans l'argile du Callovo-oxfordien

L'objectif de ce travail était d'étudier la faisabilité et les conditions de reproductibilité d'élaboration de couches pseudo-passives représentatives des couches de produits de corrosion observées sur des analogues archéologiques ou susceptibles d'être observées en conditions de stockage des déchets radioactifs.

Des courbes de polarisation ont permis de mettre en évidence le comportement électrochimique général du matériau en fonction du potentiel. Elles indiquent que les conditions de dissolution du matériau sont susceptibles de former une couche pseudo-passive pour un potentiel proche de -0,6V/ECS. Il est par conséquent possible d'accélérer la formation de cette couche à partir de la polarisation des échantillons à un potentiel de -0,6V/ECS.

Des caractérisations physico-chimiques (MEB et DRX) ont été réalisées permettant de définir la morphologie et la composition des couches de produits de corrosion. L'interface métal/oxyde est ainsi plutôt constituée de magnétite et la couche externe le plus souvent faite de sidérite. Par ailleurs, l'évolution des couches formées par voie électrochimique a été étudiée dans l'eau synthétique de Bure afin de pouvoir en évaluer le caractère protecteur vis-à-vis de la corrosion sous contrainte.

IV.B. Influence des couches sur le risque de fissuration par corrosion sous contrainte

Le protocole de formation des couches de produits de corrosion par voie électrochimique, validé sur échantillon plat, a été appliqué sur des éprouvettes de traction dont la géométrie est présentée sur la Figure 73.

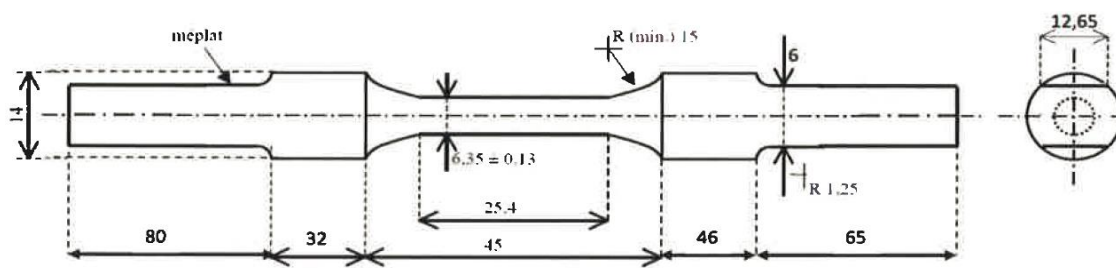


Figure 73 – Représentation schématique de l'éprouvette de traction

IV.B.1.1. Méthode expérimentale

Afin de quantifier l'effet de la présence de ces couches sur l'amorçage de fissures, des essais de traction lente avec une vitesse de déformation de 10^{-6}s^{-1} ont été réalisés selon les protocoles suivants :

- Formation des couches (magnétite + sidérite) en milieu carbonaté ($0,5\text{M NaHCO}_3$) sous maintien potentiostatique ($-0,6\text{V/ECS}$) pendant 20 heures avant démarrage de la traction au potentiel d'abandon – Essai n°1.
- Reproduction des couches en milieu carbonaté ($0,5\text{M NaHCO}_3$) sous maintien potentiostatique ($-0,6\text{V/ECS}$) pendant 20 heures puis remplacement de la solution par l'eau porale synthétique et démarrage de la traction au potentiel d'abandon – Essai n°2.
- Traction dans l'eau porale synthétique sans formation de couche au préalable – Essai n°3.

Les essais ont été réalisés sur une seule nuance d'acier, le P285NH, pour lequel de la fissuration intergranulaire a été observée dans des milieux très concentrés en carbonate-bicarbonate ($1,5\text{N}$), conditions cependant très éloignées des conditions attendues dans le cadre du stockage géologique des déchets radioactifs.

Après ruptures des éprouvettes des observations macrographiques et au microscope électronique à balayage ont permis de rendre compte de l'influence des couches de produits de corrosion sur la sensibilité à la fissuration.

IV.B.1.2. Résultats et discussion

Du point de vue de la résistance maximale à la rupture, peu de différences ont été observées entre les trois configurations d'essai (entre 440 et 460 MPa) pour les 3 éprouvettes. Une différence notable est apparue en ce qui concerne l'allongement plastique, réduit à 24% pour l'échantillon testé dans l'eau porale synthétique(essai 3) alors que les éprouvettes, ayant subi une pré-polarisation en présence de 0,5M de bicarbonate, présentaient des allongements de l'ordre de 28-30% (essais 1 et 2).

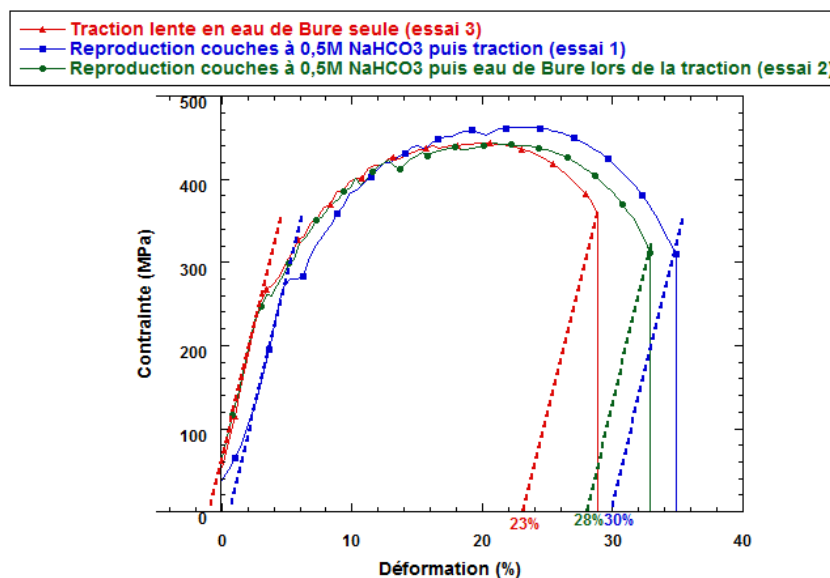


Figure 74 - Courbes de traction lente en milieu carbonaté (avec et sans présence d'eau porale)

La Figure 75 présente les observations (macrographies et MEB) effectuées sur l'éprouvette n°1. La striction de l'éprouvette est importante et aucune fissure secondaire n'a été observée, y compris dans la zone de striction. Par ailleurs, les observations MEB ont mis en évidence un faciès de rupture totalement ductile.

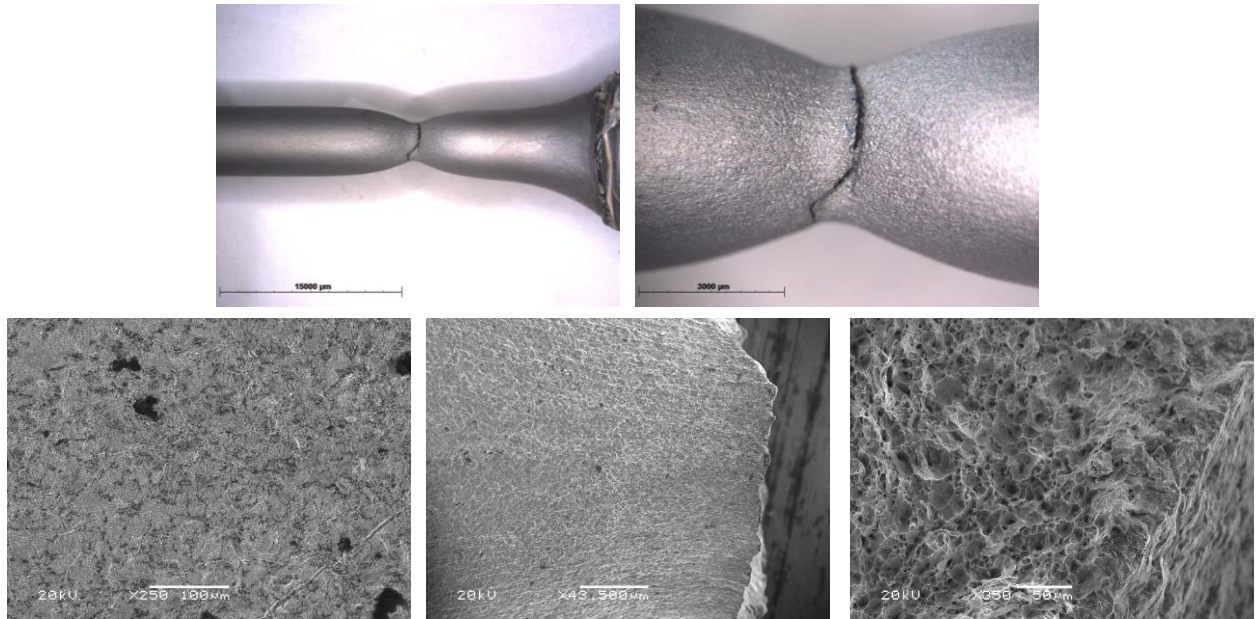


Figure 75 – Observations macrographiques (en haut) et MEB (en bas, fût, zone de rupture et faciès) de l'éprouvette n°1

La Figure 76 présente les observations réalisées sur l'éprouvette n°2 dont la traction a été effectuée dans l'eau porale après formation préalable d'une couche de produits de corrosion par voie électrochimique. Le principal constat réside dans l'apparition de fissures secondaires fines dont la localisation est centrée sur la zone de striction. Le faciès de rupture est également de nature ductile (présence de cupules, front de fissure en rouge sur la Figure 76).

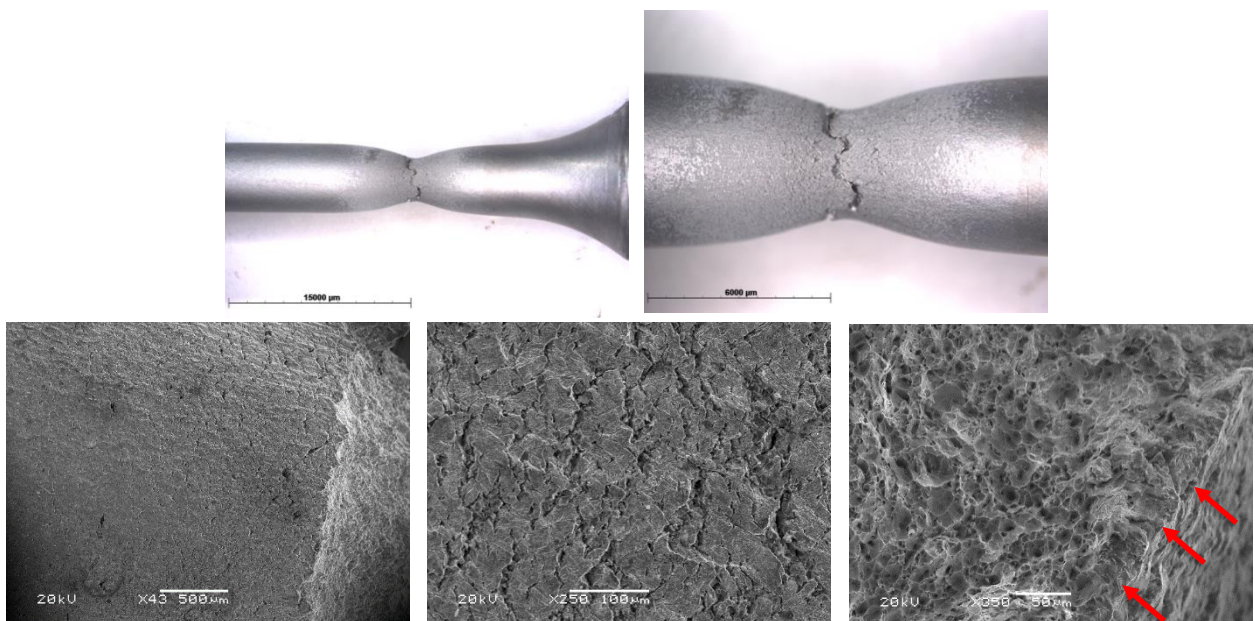


Figure 76 - Observations macrographiques (en haut) et MEB (en bas, fût, zone de rupture et faciès) de l'éprouvette n°2

Les observations réalisées sur l'éprouvette testée en présence d'eau porale sans formation de couches de produits de corrosion au préalable (essai 3) sont présentées sur la Figure 77. La striction de l'éprouvette est moins importante ce qui est en accord avec la perte de ductilité observée sur la Figure 74. Des fissures secondaires ont également été observées de part et d'autre de la zone de rupture. Le faciès de rupture est tout de même ductile, le front de fissures permet d'observer une zone légèrement plus fragile d'environ 100 μ m (en rouge sur la Figure 77).

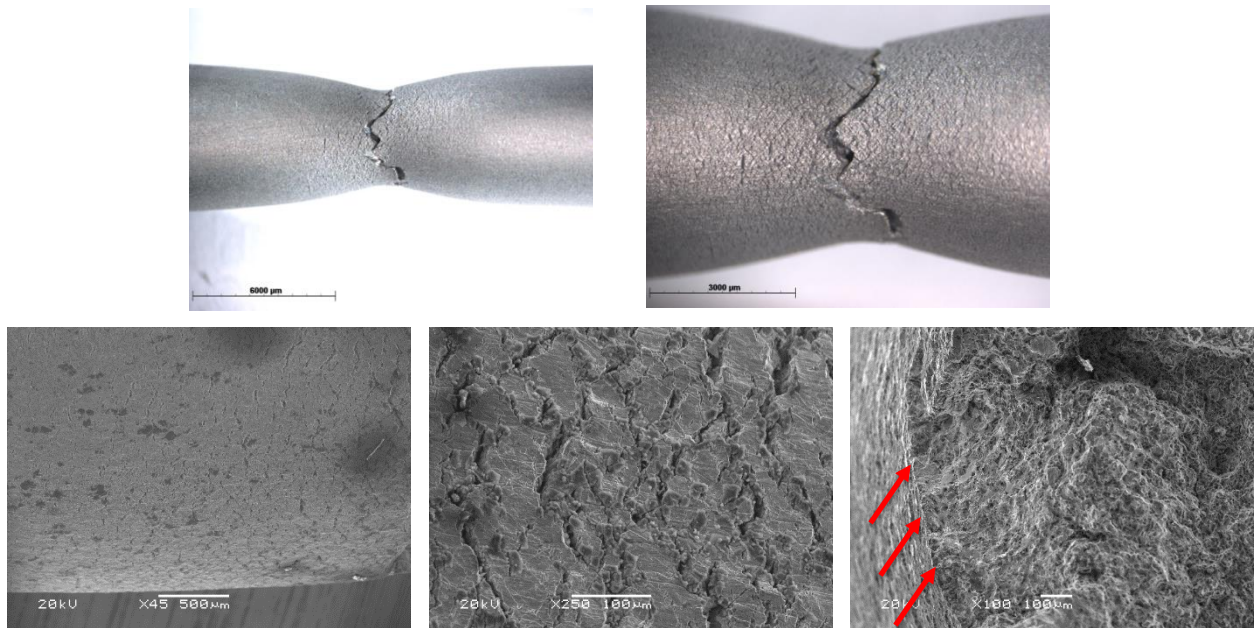


Figure 77 - Observations macrographiques (en haut) et MEB (en bas, fût, zone de rupture et faciès) de l'éprouvette n°3

Il semblerait que, malgré leur caractère protecteur non rémanent en eau de Bure, les couches de produits de corrosion formées en milieu bicarbonate limitent la fissuration sous traction lente en eau porale. En effet, l'essai de traction effectué en milieu carbonaté avec formation d'une couche au préalable est celui pour lequel l'allongement à la rupture de l'acier est le moins affecté (30% d'allongement plastique). Le résultat est assez comparable avec celui obtenu pour l'essai en eau porale synthétique avec formation d'une couche de produits de corrosion en amont (29% d'allongement plastique). En revanche, pour ce qui est de l'essai sans formation d'une couche de produits de corrosion au préalable, la ductilité à rupture du matériau a été réduite d'environ 5 à 7 % mettant ainsi en évidence l'influence de la présence de la couche de produits de corrosion à la surface du matériau sur la fissuration de l'acier.

L'observation des éprouvettes après essai corrobore les précédentes conclusions, à savoir qu'en milieu carbonaté avec formation d'une couche au préalable, l'acier testé ne présente pas de fissures secondaires, la couche formée est ainsi protectrice. En comparant les résultats obtenus pour les essais avec exposition à l'eau porale synthétique, des fissures sont apparues dans les deux cas, cependant elles sont sensiblement moins marquées lorsqu'une couche de produits de corrosion a été reproduite avant l'essai de traction. De plus la diminution des caractéristiques mécaniques de l'acier est aussi observable du point de vue de la striction de l'éprouvette, qui est nettement moins importante lorsque la traction est réalisée directement en présence d'eau porale synthétique.

IV.C. Synthèse

L'alvéole de stockage des déchets HA a évolué ces dernières années. Le chemisage en acier non allié (API 5L X65 comme référence) de l'alvéole de stockage devait initialement se trouver au contact direct de la roche (argilite du Callovo-oxfordien), ce qui a nécessité l'étude des couches de produits de corrosion dans ces conditions à très long terme.

L'étude de la littérature, abondante sur le sujet du fait des nombreux programmes d'études des agences nationales pour le stockage des déchets radioactifs, a permis de définir une couche modèle composée de magnétite en surface interne et de sidérite au contact direct avec le milieu. De nombreux articles font état de la possibilité de reproduire par voie électrochimique des couches de produits de corrosion en imposant une légère polarisation anodique, la nature de ces produits étant dépendante de la chimie de la solution, de la température et du pH. Ainsi des essais ont été réalisés sur des échantillons en acier API 5L X65 dans une solution de bicarbonate de sodium (0,5M) à 90°C polarisés à -0,6V/ECS permettant la formation d'une couche discontinue de magnétite surmontée de sidérite. La tenue de cette couche en présence d'eau porale a été validée ce qui a permis d'évaluer son pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion sous contrainte.

La présence d'une couche de produits de corrosion ainsi formée a permis d'augmenter significativement la résistance à la rupture ductile de l'acier P285NH dans un milieu d'eau synthétique de Bure (eau porale) à 90°C. Les fissures secondaires sont apparues moins nombreuses et moins profondes et l'allongement plus important pour l'éprouvette ayant subi une pré-pseudopassivité électrochimique. Ces résultats permettent de confirmer que l'état de

pseudo-passivité dans lequel l'acier au carbone peut se situer en conditions de stockage géologique ne représente finalement pas un risque spécifique du point de vue de la fissuration et semble plutôt jouer un rôle protecteur.

Cependant, depuis 2015 le concept de stockage à l'étude fait intervenir une couche cimentaire bentonitique entre le chemisage et la roche faisant par conséquent évoluer l'approche de la corrosion des aciers mis en jeu. Ce changement radical du point de vue des interfaces mises en jeu a nécessité une étude approfondie de la corrosion dans ce milieu spécifique. Les principaux résultats obtenus à ce jour dans ce cadre font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre V : Corrosion et fissuration assistée par l'environnement en présence du MREA et de ses simulants

Comme évoqué précédemment, le concept du stockage a évolué depuis 2015 et met désormais en œuvre un matériau de remplissage de l'espace annulaire (MREA). Ce matériau cimentaire bentonitique a été développé par l'Andra avec deux attentes au niveau du pH : être assez alcalin pour neutraliser le transitoire acide observé in situ lors de la re-saturation en eau porale de la roche fracturée, et ne pas être trop alcalin de manière à ne pas altérer le verre au moment de la rupture du conteneur de déchets [13]. En tenant compte de ces deux aspects, un coulis cimentaire a été mis au point, nécessitant par la suite de nombreuses études du fait de sa composition et du pH différent de celui des bétons classiques. Dans ces conditions particulières, il apparaît donc légitime d'étudier la sensibilité des aciers retenus pour le chemisage et pour le conteneur vis-à-vis de la corrosion uniforme d'une part, et de la fissuration assistée par l'environnement d'autre part.

Dans ce chapitre, les deux aspects sont traités. Un état de l'art de la corrosion en milieu cimentaire dit « classique » est proposé suivi de la présentation des résultats obtenus dans les milieux développés par l'Andra. Puis la sensibilité à la FAE est abordée via une étude bibliographique axée sur les différentes gammes de pH des milieux considérés, de manière à servir de base à la discussion des résultats obtenus dans le cadre d'un programme d'essais de corrosion sous contrainte en présence de coulis cimentaire.

V.A. Corrosion en milieu cimentaire

La corrosion des aciers dans les bétons est un domaine largement étudié au cours des dernières décennies du point de vue du génie civil et des armatures métalliques. Bien que le coulis cimento-bentonitique envisagé par l'Andra soit d'une composition très spécifique et d'un pH relativement bas comparativement aux bétons classiques, des similitudes pourraient apparaître et il est ainsi intéressant de faire un état de l'art de la corrosion dans les bétons dits classiques. Seront également présentés les résultats de différentes études menées sur le comportement des aciers de référence au contact du MREA.

V.A.1. Etat de l'art sur la corrosion dans les bétons

V.A.1.1. Définition des matériaux cimentaires

a) Les bétons classiques

Les bétons sont des matériaux poreux, alcalins et fragiles issus d'un mélange de liants (ciment, entre 7 et 14%), de granulats (sable, graviers, 60 à 70%), d'eau (14 à 22%) et éventuellement

d'adjuvants (inhibiteurs, plastifiants, etc...). La solution interstitielle d'un béton résulte de la mise en solution des composés anhydres du ciment lors de son hydratation, ce qui conduit à la libération de grandes quantités de chaux, saturant ainsi le liquide interstitiel présent dans le réseau poreux [67].

La chimie de cette solution interstitielle détermine la résistance à la corrosion des aciers dans ces milieux cimentaires. Elle dépend essentiellement du pH et de la concentration en espèces passivantes (OH^- , HCO_3^- , ...) ou dépassivantes (chlorures par exemple). Au cours de la prise et du durcissement, certains produits de l'hydratation (KOH , NaOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$) restent dissous dans la solution aqueuse interstitielle. Les teneurs en alcalins Na^+ et K^+ sont supérieures à celles en Ca^{2+} à cause de l'insolubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en milieu très alcalin et c'est la présence d'ions OH^- qui contrôle le pH basique compris entre 12 et 13 de la solution [68]. La composition de la solution interstitielle constituée par l'eau libre varie avec l'âge du matériau ; au terme des réactions d'hydratation, elle contient quelques mmol/L de calcium, une dizaine de mmol/L de sulfate et plusieurs centaines de mmol/L d'ions alcalins [69]. La solution porale des pâtes de ciment portland est initialement riche en Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , sulfate et ions hydroxyde.

En 2013, l'IAEA (International Atomic Energy Agency) a modélisé l'évolution du pH de la solution interstitielle d'un béton classique soumis à une lixiviation (mise en solution de certains composants du béton, par exemple la chaux) qui a pour effet d'augmenter sa porosité et d'accélérer ainsi sa dégradation (Figure 78) [70]. Quatre étapes ont ainsi été définies :

- L'étape I où le pH est contrôlé par les alcalins
- L'étape II où le pH est contrôlé par la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- Dans l'étape III, la portlandite est consommée, ce sont les C-S-H (silicates de calcium hydratés) à l'équilibre qui contrôlent le pH
- A l'étape IV il ne reste plus que les produits de corrosion du fer pour contrôler le pH.

D'après les modélisations, l'étape I doit vraisemblablement durer au moins un millénaire et l'étape II nettement plus longtemps.

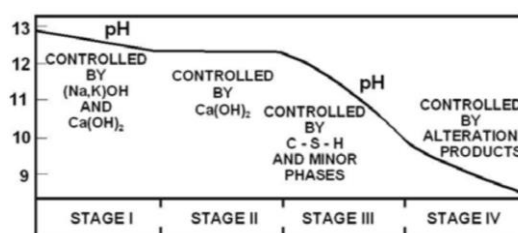


Figure 78 - Evolution du pH de la solution interstitielle d'un béton classique soumis à une lixiviation [70]

Le vieillissement du béton armé est généralement attribué à la corrosion des armatures métalliques. Ces phénomènes de corrosion sont liés aux réactions chimiques qui se produisent au sein de la structure en béton et qui contribuent à sa fragilisation, à l'apparition de fissures ouvrant le champ à la pénétration des ions chlorure, sulfate et du dioxyde de carbone (facteurs dont les effets seront détaillés dans une partie de ce chapitre) depuis l'environnement extérieur. En effet, du fait de la porosité du béton, les espèces présentes dans l'environnement proche sont susceptibles de pénétrer dans le matériau et peuvent potentiellement contribuer à la corrosion de l'acier.

b) Le matériau de remplissage cimento-bentonitique défini par l'Andra

Les fonctions MREA ont été définies par l'Andra de manière à principalement réaliser un effet de neutralisation vis-à-vis de la perturbation acide transitoire induite par l'oxydation des pyrites en paroi de l'argilite lors de la re-saturation en eau porale. Il doit limiter également autant que possible les perturbations chimiques induites sur le verre nucléaire et sur la mobilité des radionucléides dissous.

Ce coulis d'injection dans le volume annulaire à l'extrados du chemisage de l'alvéole HA doit avant toute chose posséder une capacité de neutralisation et ainsi constituer un environnement physico-chimique dont les caractéristiques permettent d'éviter une augmentation des cinétiques de corrosion de l'acier du chemisage (maintien de cinétiques de corrosion faibles). Cette réserve alcaline ne doit toutefois pas constituer à terme (après rupture du conteneur), un milieu qui serait dommageable pour les déchets vitrifiés et donc ne pas conduire à une altération du verre très différente de celle qui serait observée dans les conditions imposées par le milieu géologique.

D'un point de vue chimique, le matériau de remplissage doit [13]:

- avoir une réserve alcaline suffisante afin de neutraliser les espèces oxydées acides générées dans les argilites lors du creusement et de l'exploitation. Cette neutralisation doit s'exercer sur tout le volume occupé, y compris en présence de déblais d'argilites ; ce critère n'est pas quantifié, il s'exerce « autant que de besoin » et doit pouvoir être ajusté dans la formulation ;
- avoir un fluide poral dont le pH est compris entre 10,0 et 12,5 à 25 °C, à sa mise en place et jusqu'à la rupture du conteneur, afin de limiter la corrosion du chemisage, en favorisant le maintien de l'acier à l'état pseudo-passif lors de la mise en place du coulis d'injection, sans être agressif outre-mesure vis-à-vis des argilites ;

- avoir une réserve alcaline aussi faible que possible après neutralisation du transitoire acide dans l'argilite oxydée, afin de préserver l'argilite et le verre d'une altération chimique. Le pH cible du coulis d'injection après sa propre neutralisation doit se situer à une valeur inférieure ou égale à 9,5.

En 2015, l'Andra a exprimé le besoin de disposer de protocoles de fabrication d'eaux synthétiques qui puissent être communs à ses différents laboratoires partenaires pour la réalisation d'expérimentations diverses. Les compositions de ces eaux synthétiques ont été calculées par l'Andra en considérant différents systèmes soumis à des perturbations chimiques et thermiques, telles que celles attendues dans le contexte du confinement des déchets radioactifs. Le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) a réalisé et testé des protocoles de synthèse de ces eaux de compositions d'intérêt pour l'Andra [71]. Une présentation des différentes phases du stockage et des types de solutions simulées est donnée dans le Tableau 22.

Tableau 22 – Phases de vie du stockage et dénomination utilisée pour les différents milieux testés

Phase de vie de l'alvéole	Forage + injection du MREA	Introduction des colis	Surveillance des colis, réouverture éventuelle de l'alvéole
Caractéristique	eau synthétique en équilibre avec le MREA	eau synthétique en équilibre avec le MREA	eau en équilibre avec le MREA influencée par la chimie des eaux porales ayant percolé à travers la roche
pH du milieu initial	12	10,6	10
Température attendue	25°C	90°C	90°C
N° solution utilisée [71]	11 – Court Terme	12 – Court Terme	15 – Long Terme
Anoxie du milieu (environnement étudié)	Désaéré	Aéré	Aéré - Désaéré
Dénomination	CTD25	CTA90	LTA90, LTD90

La composition chimique de ces trois milieux est donnée dans le Tableau 23. Il est à noter que les solutions 12 et 15 ont été synthétisées à 50°C mais que leurs chimies sont également valides à 90°C.

Tableau 23 – Composition chimique des eaux synthétiques représentatives du milieu ciment-bentonitique [71]

N° solution	pH	Concentration (mmol.L ⁻¹)								
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	Na ⁺	K ⁻	Ca ²⁺	Si	Al ³⁺	DIC (HCO ₃ ⁻)
11	12,0	0,01	27,8	/	25,4	50,5	0,53	5,44	0,97	0,64
12	10,6	0,01	30,4	/	25,2	50	7,9	2,89	0,41	12,52
15	10,0	33,6	9,0	0,001	40,1	-	8,5	1,67	1,58	1,07

V.A.1.2. Couches passives et produits de corrosion dans les bétons classiques

Le phénomène de passivité d'un métal peut être défini par la formation par voie chimique ou électrochimique de couches d'oxydes capables de protéger le métal de façon durable. Les couches passives sont des films minces, dont l'épaisseur est en général de l'ordre de quelques nm, constitués d'oxydes et/ou d'hydroxydes métalliques. Leur structure et leur composition sont souvent mal connues, car leur faible épaisseur rend leur analyse difficile [72].

Les constituants cimentaires forment un milieu idéal pour protéger l'acier du processus de dégradation par corrosion électrochimique. Le pH de la solution interstitielle, présente dans le réseau capillaire du milieu poreux, est basique, comme cela a été présenté dans un paragraphe précédent (V.A.1.1). Une telle alcalinité du milieu favorise une protection chimique de la surface de l'acier par la formation d'une interface qui agit comme une barrière ralentissant fortement le processus de corrosion (corrosion à l'état passif).

La complexité de la composition chimique de la solution interstitielle du béton ainsi que les différentes interactions entre l'acier et cette solution rendent compliquée l'approche qualitative des produits de corrosion (interactions entre les ions de la solution interstitielle et la couche passive par exemple). C'est la raison pour laquelle la plupart des travaux ont été menés sur des

aciers en absence de matrice cimentaire afin de caractériser la composition du film d'oxydes qui passive la surface de l'armature.

La présence dans cette couche de l'oxygène sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde a été mise en évidence par des analyses par spectrométrie Auger (analyse spectroscopique de surface permettant de caractériser les premières couches atomiques). Le film semble être principalement composé d'oxyde ferrique ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de magnétite (Fe_3O_4) [73]. Noda *et al.* [74] ont proposé une représentation schématique du film passif (Figure 79). L'épaisseur de ce film, d'après des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ou par détermination gravimétrique, est de l'ordre de quelques nanomètres (de 5 à 10 nm).

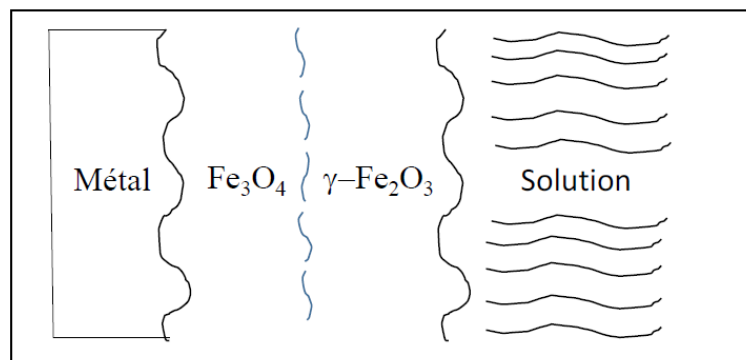


Figure 79 – Schématisation du film passif à la surface de l'acier [74]

En présence de Ca^{2+} , le film passif formé à la surface de l'acier peut être aussi composé de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou FeOOH [75]. Certains auteurs ont montré la présence d'une couche d'oxydes composée de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 , dont l'épaisseur augmente progressivement avec le temps d'immersion [76]. Selon Gunay *et al.* [77] le degré d'oxydation du fer présent dans la couche d'oxydes varie dans l'épaisseur de cette dernière : la couche interne est ainsi formée d'oxydes de Fe^{2+} protecteur, tandis que la couche externe est riche en oxyde et hydroxyde de FeIII moins protecteurs.

L'infiltration des ions chlorure et/ou la carbonatation du béton sous l'effet du dioxyde de carbone présent dans l'air, provoquant une diminution du pH jusqu'aux alentours de 9, conduit à la rupture du film passif et à l'amorçage de la corrosion par piqûres [78]. De telles conditions peuvent induire une détérioration partielle voire complète de la structure en béton [79].

V.A.1.3. La corrosion des bétons armés

a) Généralités

Comme rappelé lors des paragraphes précédents, le béton est un matériau poreux qui, au cours du temps, est susceptible de se dégrader physiquement et chimiquement par interaction avec le milieu environnant [80]. La corrosion des armatures en acier immergées dans le béton est alors dépendante du pH et de la composition de la solution interstitielle.

D'après Tuutti en 1982 [81], la corrosion des armatures du béton armé se déroule en deux phases (Figure 80) :

- La première phase durant laquelle l'acier est à l'état passif. Pendant cette période, les caractéristiques chimiques du milieu cimentaire au contact de l'acier ne sont pas modifiées et la vitesse de corrosion reste négligeable. Les espèces néfastes du point de vue de la corrosion pénètrent dans le béton pour atteindre un seuil suffisant au niveau des aciers afin d'entraîner leur dépassivation. Cette dépassivation peut se produire par un phénomène de carbonatation qui diminue le pH de la solution interstitielle et/ou par la pénétration des ions chlorure. Cette phase est aussi appelée « phase d'amorçage du processus de corrosion ».
- Un deuxième temps où la corrosion est dite « à l'état actif » du fait de la modification de la composition de la solution interstitielle au voisinage de l'acier. Pendant cette période, qui commence au point td sur la Figure 80, les oxydes et hydroxydes de fer produits s'accumulent à la surface. L'expansion des produits de corrosion pourra finir par provoquer des fissurations dans le béton. Ces fissures forment de nouveaux chemins préférentiels aux agents agressifs, accélérant alors la corrosion. Cette phase est appelée « phase de propagation ».

Une deuxième hypothèse de comportement peut également être envisagée, considérant une croissance de la couche d'oxydes durant la phase de corrosion à l'état passif qui serait susceptible à très long terme, d'entraîner un endommagement mécanique non négligeable du béton (traits pointillés de la Figure 80). Ce dernier scénario est celui envisagé par l'Andra du fait de la durée de vie extrêmement longue des déchets radioactifs et donc des ouvrages de stockage.

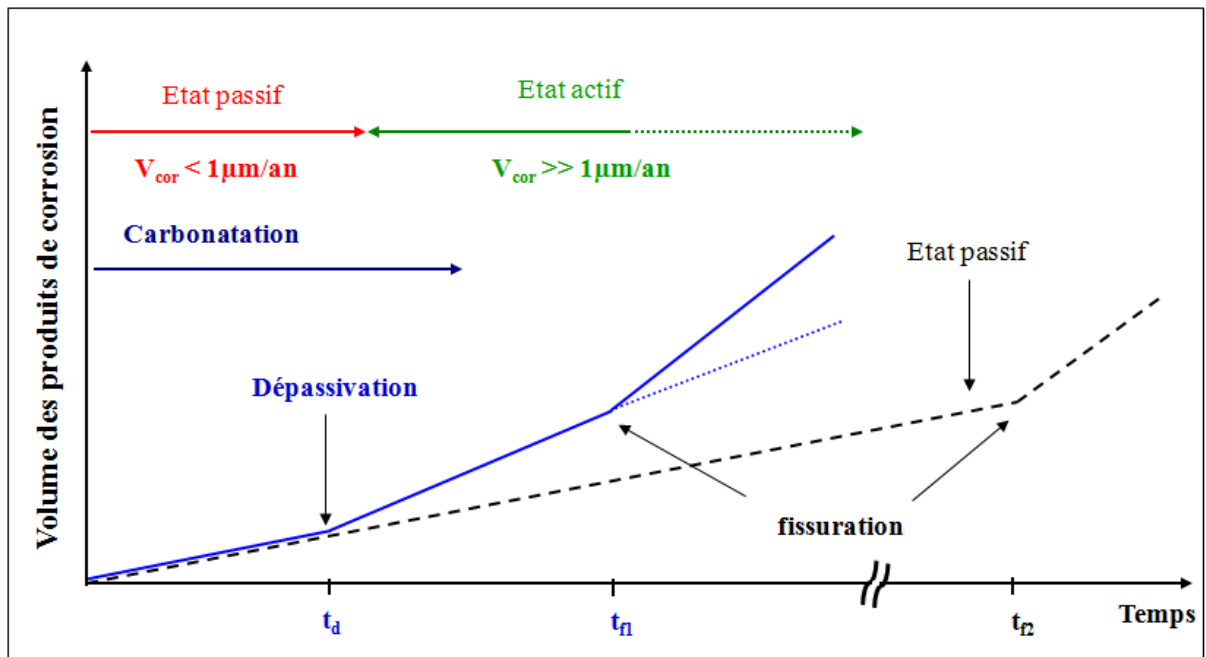
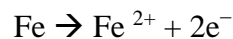


Figure 80 – Diagramme de TUUTI présentant les étapes de dégradation d'une armature du béton armé en milieu insaturé, (t_d date de dépassivation, t_f date d'apparition de la première fissure) [81]

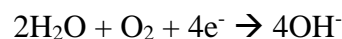
b) Un phénomène électrochimique

De manière comparable à la corrosion du fer en milieu aqueux, la corrosion de l'acier dans un béton est également un phénomène électrochimique [82]. Le système est composé d'une anode, d'une cathode, d'un conducteur électrique et d'un électrolyte (solution interstitielle du béton). L'armature joue le rôle à la fois d'anode, de cathode et de conducteur électrique. Une schématisation du processus de corrosion est présentée sur la figure 81.

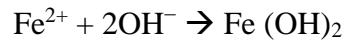
Ce phénomène peut se dérouler en deux étapes. Dans un premier temps, en présence d'un électrolyte (solution interstitielle du béton), l'acier s'oxyde en ions ferreux (Fe^{2+}) selon la réaction suivante :



Les électrons ainsi libérés à la zone anodique affluent jusqu'à la zone cathodique de l'acier. La réaction anodique ci-dessus est équilibrée par la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous en ions hydroxydes suivante :



En milieu fortement alcalin (béton sain), les ions hydroxydes (OH^{-}) dans la solution interstitielle se combinent aux ions ferreux (Fe^{2+}) pour donner une précipitation d'hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque la concentration en ions ferreux (Fe^{2+}) est assez élevée :



Dans un second temps l'hydroxyde ferreux peut ensuite réagir avec l'eau et l'oxygène présents à la surface de l'acier pour former de l'oxyde ferrique hydraté ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou de la magnétite hydraté ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ou bien évoluer en goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) selon les réactions suivantes :

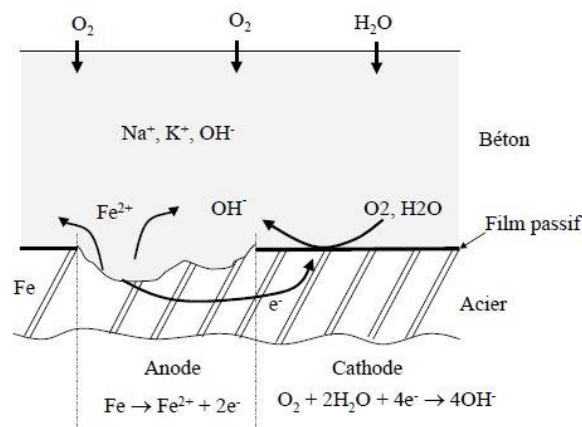
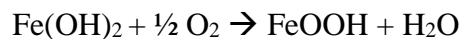
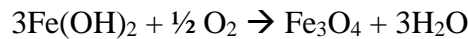


Figure 81 – Schématisation de la corrosion dans les bétons

c) Influence des ions chlorure

La corrosion des armatures engendrée par les ions chlorure est connue pour être la principale cause de dégradation des structures en béton. Les ions chlorure présents dans le béton peuvent soit provenir des composants du béton soit pénétrer dans l'ouvrage au fil du temps par diffusion à partir du milieu extérieur (eau de mer, sels de déneigement) [83]. Depuis, lorsque la concentration en ions chlorure augmente, la conductivité du béton augmente, favorisant ainsi la diffusion des ions chlorure vers l'armature [84].

L'eau interstitielle ainsi polluée par les ions chlorure provoque la destruction du film passif formé à la surface de l'acier [85] amorçant ainsi la corrosion par piqûres. En fait, la surface des zones cathodiques (zones passivées) devient plus importante par rapport à la surface des zones anodiques, il s'ensuit alors une dissolution qui croît en profondeur, formant ainsi des piqûres et des cavernes [86]. Les ions Cl^- réagissent avec les ions Fe^{2+} pour former du chlorure de fer. Celui-ci réagit avec les ions hydroxyle, pour donner de l'hydroxyde de Fe II ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) qui s'oxyde en Fe III et forme des tâches de rouille observées à la surface du béton et qui sont

caractéristiques d'une corrosion par action des chlorures. Une représentation schématique de ces processus de corrosion est présentée sur la Figure 82.

Une partie des ions Fe^{2+} peut réagir avec les ions Cl^- pour former du FeCl_2 qui va se transformer en FeCl_3 thermodynamiquement plus stable. L'hydrolyse du composé FeCl_3 conduira à l'acidification du milieu, à la production d'oxydes/hydroxydes et au relargage des ions chlorures selon la réaction :



Ainsi, même après disparition de l'oxygène, la réaction de corrosion peut se poursuivre grâce à l'acidification du milieu, la présence des ions Cl^- et l'hydrolyse de FeCl_3 qui maintiennent l'acidification locale (réaction auto-catalytique).

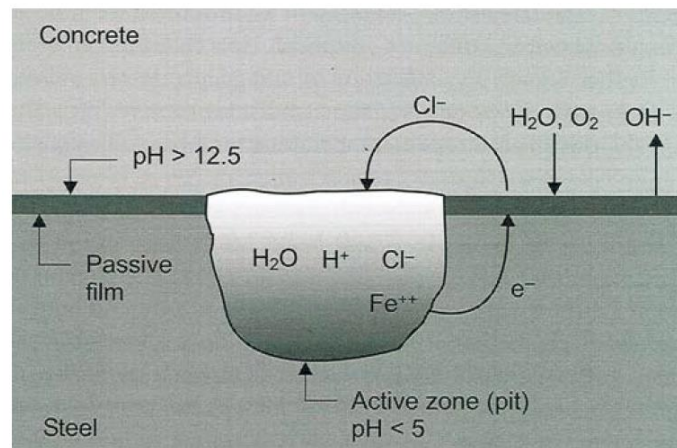


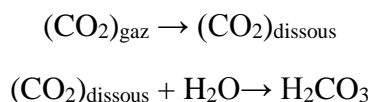
Figure 82 - Représentation de la corrosion par piqûres de l'acier dans le béton [87]

Lorsque la teneur en chlorures atteint ou dépasse une valeur critique ou valeur seuil, le processus de corrosion s'amorce [88]. Cette valeur limite est, en réalité, fonction du ratio entre la concentration des ions chlorure et celle des ions hydroxyle présents dans la solution interstitielle. A partir de cette teneur critique en chlorures, un acier peut se corroder localement pour autant qu'il soit mis en présence d'eau et d'oxygène [89]. Cette teneur critique est en partie dépendante du pH. Hussain *et al.* [90] ont montré que plus le milieu a un pH élevé, plus la concentration en chlorures doit être élevée afin d'amorcer la corrosion.

d) Effets de la carbonatation

La carbonatation est l'un des deux principaux phénomènes responsables de la corrosion des armatures et de la dégradation des structures en béton armé. Les structures les plus touchées par ce phénomène sont les structures exposées à de très fortes concentrations en dioxyde de carbone

telles que les tunnels routiers, les ouvrages urbains ou encore les parkings souterrains. Dans l'atmosphère, la fraction volumique du dioxyde de carbone (CO_2) est d'environ 0,035 %. Le béton exposé à l'air ambiant est donc constamment soumis au phénomène de carbonatation et donc à des risques de corrosion des armatures dans le cas des bétons armés. Le dioxyde de carbone pénètre dans le réseau poreux du béton 10 000 fois plus rapidement par l'intermédiaire de la phase gazeuse que par l'intermédiaire de la phase liquide. Le gaz carbonique se transforme d'abord en acide carbonique H_2CO_3 selon les réactions suivantes :



Il se dissout ensuite dans la solution interstitielle du béton et réagit avec certains hydrates pour former des carbonates de calcium. La modification de l'équilibre chimique entre les hydrates de la matrice cimentaire et la solution interstitielle entraîne une dissolution des hydrates. Le nouvel équilibre chimique correspond alors à une solution moins basique qu'initialement. En consommant la réserve de basicité constituée principalement par la portlandite, le pH passe d'une valeur de l'ordre de 13,5 dans la zone non carbonatée à une valeur inférieure à 9 dans la zone dégradée. Lorsque le pH diminue, le film passif autour de l'armature en acier n'est plus stable et la corrosion peut s'amorcer.

V.A.1.4. Vitesses de corrosion

Comme cela a été présenté dans les paragraphes précédents, la corrosion de l'acier commence, lorsque les produits formés à leur surface ne le protègent plus (dépassivation), car ils deviennent plus poreux. Un premier critère d'amorçage de la corrosion correspond donc à la modification de la nature de ces produits. Dans cette partie une synthèse des cinétiques et vitesses de corrosion référencées dans la littérature dans le cas d'aciers faiblement alliés placés en milieu cimentaire est présentée. Une distinction est faite selon que le milieu est aéré ou anoxique.

La solution interstitielle d'un béton sain a souvent été simulée par des solutions à base de solutions d'hydroxydes de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), de solution de soude NaOH , de solution de potasse (KOH) et/ou chaux. Les solutions carbonatées sont utilisées pour simuler un béton carbonaté. Les vitesses de corrosion généralisée présentées dans les paragraphes suivants ont été déterminées soit par méthode électrochimique (mesure de résistance de polarisation) soit par mesure gravimétrique (perte de masse).

a) Dans les bétons dits « classiques »

Une grande partie des résultats recensés dans la littérature en conditions désaérées ont été obtenus dans des milieux simulant la solution interstitielle du béton sain. Les données de vitesse de corrosion dans des milieux alcalins dans des conditions anoxiques rapportées proviennent en grande partie d'études menées par les organismes nationaux de gestion des déchets radioactifs.

En 2015, le SCK-CEN (Centre d'étude de l'énergie nucléaire en Belgique) a publié une compilation de vitesses de corrosion mesurées dans le cadre de différents programmes de recherche en milieux anoxiques [91]. Les données de la Figure 83 montrent clairement une tendance à la baisse de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'exposition vers une valeur constante et très faible. Des vitesses de corrosion à long terme (> 365 jours) inférieures à 0,1 $\mu\text{m}/\text{an}$ ont ainsi été mises en évidence pour des températures allant jusqu'à 80°C dans des solutions sans chlorure dans une plage de pH comprise entre 11,8 et 13,5.

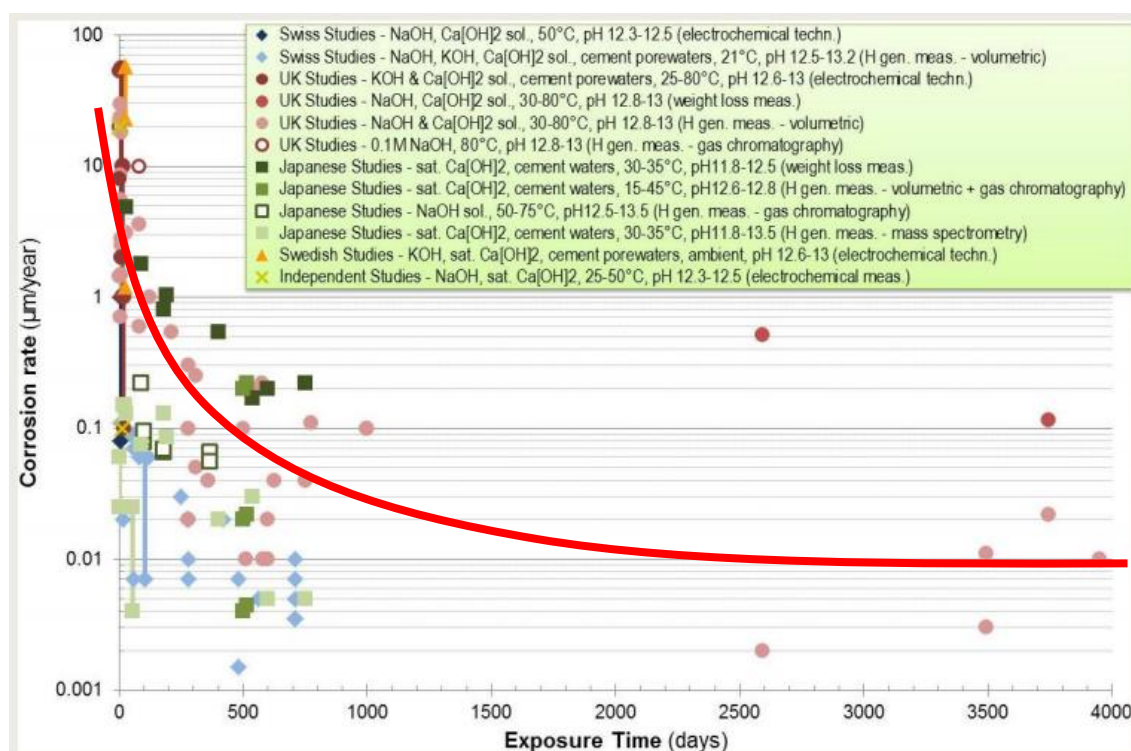


Figure 83 – Vitesses de corrosion en milieu anoxiques obtenues dans différentes études afférentes à la recherche sur le stockage des déchets radioactifs (synthèse réalisée par le SCK-CEN en 2015 [91])

Plus récemment, Kursten et MacDonald ont étudié l'évolution des cinétiques de corrosion par suivi du dégagement d'hydrogène en milieu anoxique [92] dans une solution contenant 0,14 M de Na^+ , 0,37 M de K^+ , 2,4 mM de SO_4^{2-} et pour un pH de 13,6. Les essais ont été réalisés en

autoclaves équipés de capteurs de pression permettant la mesure du volume d'hydrogène dégagé. Ainsi le gaz produit provoque une augmentation de la pression à partir de laquelle il est alors possible de déduire la vitesse de corrosion. A partir de ces tests, des vitesses de corrosion très faibles, de l'ordre de $0,3 \mu\text{m}/\text{an}$ au bout d'un an, ont pu être mises en évidence (Figure 84). Les analyses MEB et par spectroscopie Raman ont montré que la couche de produits de corrosion était principalement constitué de magnétite à 80°C .

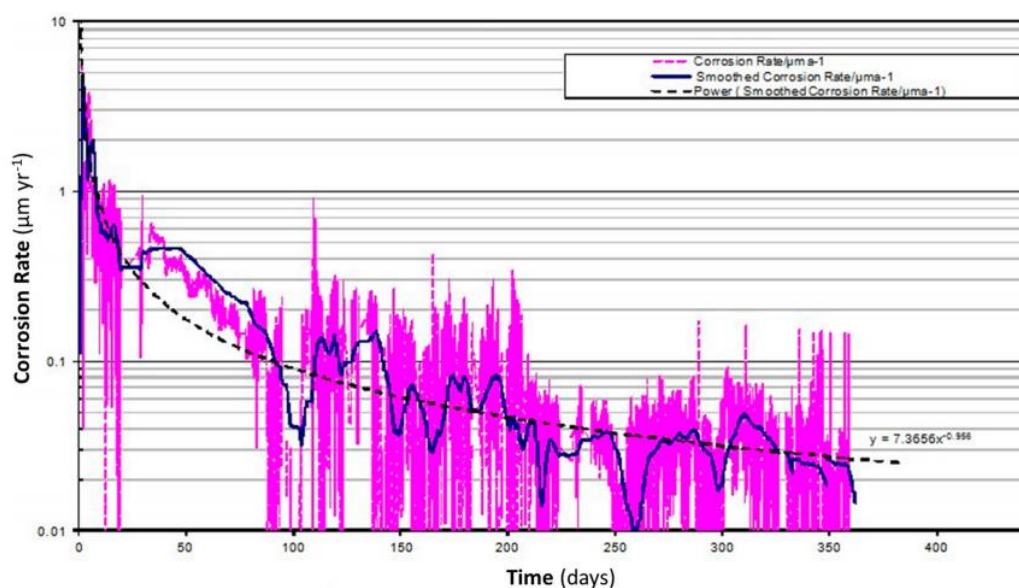


Figure 84 – Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone 1017 dans une solution cimentaire YCW (young cement water) – Vitesses déterminées par mesure du dégagement d'hydrogène [92]

Si en conditions anoxiques les résultats sont principalement issus de programmes d'essais en lien avec le stockage des déchets radioactifs, en environnement aéré, une très grande partie de la littérature sur le sujet est en lien avec le génie civil (ouvrages en béton armé). Une synthèse de résultats dans ces conditions est présentée dans le paragraphe suivant. Elle est également complétée par des résultats obtenus sur des bétons bas pH à l'Institut de la Corrosion dans le cadre d'un projet dirigé par l'Andra.

b) Au contact direct du MREA

En 2015, le CEA a étudié l'influence du MREA sur la corrosion d'échantillons en Fer ARMCO [93]. Il est à noter que le MREA est un coulis cimentaire très liquide au moment de sa préparation en raison de sa capacité à être injectable dans l'espace annulaire. Son temps de cure (ou prise) est estimé à environ 2 mois en atmosphère humide. Lors des premiers essais le temps de cure a été porté à 100 jours à température ambiante. Les échantillons ainsi enrobés ont été

portés à 80°C dans un autoclave de manière à simuler l'élévation de température engendrée par l'introduction des colis de déchets radioactifs. Les conditions étaient initialement aérobies (préparation et cure du coulis) avant de tendre vers des conditions anoxiques en autoclave fermé. Pendant le durcissement à température ambiante, après une diminution initiale au cours des 5 premiers jours à environ 0,2 $\mu\text{m}/\text{an}$, la vitesse de corrosion a ensuite augmenté pour atteindre une valeur quasi constante d'environ 1,5 $\mu\text{m}/\text{an}$ après 60 jours. La diminution de la vitesse de corrosion observée dans les 5 premiers jours pourrait être liée à la disparition d'eau aérée disponible pour la corrosion du fer.

L'augmentation de la température jusqu'à 80°C engendre une augmentation de la vitesse de corrosion à environ 30 $\mu\text{m}/\text{an}$ suivi d'une décroissance vers des valeurs beaucoup plus faibles, le fer semblant se passiver ($V_{\text{corr}} \approx 0,1 \mu\text{m}/\text{an}$). Après 200 jours, la corrosion a été estimée à 1,5 $\mu\text{m}/\text{an}$.

En 2017, Bataillon et Fénart [94] ont exposé des coupons en acier API 5L X65 enrobés de coulis cimentaire bentonitique (période de cure de 36 jours) à la solution 15 (cf. Tableau 22) en conditions aérées. A l'issue de la période de cure la vitesse de corrosion était comprise entre 0,5 et 1 $\mu\text{m}/\text{an}$. L'injection de la solution 15 et le maintien de tout le système à 90°C sous aération continue a engendré une vitesse de corrosion de l'ordre de 5 $\mu\text{m}/\text{an}$ (Figure 85) mettant ainsi en évidence un caractère protecteur du matériau cimento-bentonique autour de l'acier.

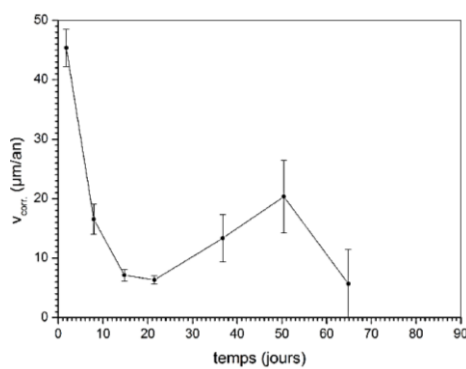


Figure 85 – Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier X65 au contact du MCB en présence de solution 15 aérée à 90°C [94]

Le LaSIE a effectué plusieurs essais de corrosion de manière à étudier le comportement électrochimique de l'acier API5L au contact direct du MCB. Une période cure de 11 semaines dans une atmosphère fermée à 100% d'humidité relative a été réalisée avant d'exposer le MREA à une solution aérée composée de 0,01 M NaCl et 0,01 M NaHCO₃. La durée d'exposition était de 5 semaines à pH 7 et à 80°C. La vitesse de corrosion (1 $\mu\text{m}/\text{an}$) à l'état initial a été déterminée à partir de mesures de résistance de polarisation [95] ; elle est

comparable à celles mesurées au CEA après 100 jours de cure. Cependant, après quelques jours d'immersion en solution aérée, une chute de potentiel de corrosion est observée ainsi qu'une chute de la résistance de polarisation signifiant une déstabilisation de la couche protectrice et/ou une dépassivation de l'acier. Après adaptation au nouveau milieu, une nouvelle couche de produits de corrosion se reforme. La chute de la résistance de polarisation caractérise l'évolution d'une vitesse de corrosion de l'ordre de 20 $\mu\text{m}/\text{an}$. A partir d'analyses en spectroscopie Raman, le LASIE a montré que lors de la période de prise la couche de produits de corrosion recouvrant l'acier est essentiellement constituée de magnétite Fe_3O_4 et de mackinawite FeS .

c) Dans les eaux synthétiques du MREA

- Dans les simulants « sains » du MREA

Chakri du LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques) a réalisé des immersions de courtes durées (14 heures) dans les 2 solutions simulant le MREA (solutions 11 et 12 du Tableau 23). Les deux nuances d'aciers références (API 5L X65 et P285NH) ont été testées dans les différentes conditions. En solution 11 à température ambiante ainsi qu'en solution 12 à 50°C les vitesses de corrosion après 14 heures d'immersion en conditions anaérobies sont inférieures à 5 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour les 2 aciers [96]. Dans la solution 12, ces valeurs augmentent de manière significative en présence d'oxygène, atteignant quelques centaines de microns par an. Des essais ont également été réalisés en solution 12 à 90°C ; les vitesses de corrosion en milieu anaérobie sont similaires à celles obtenues à 50°C mais sont inférieures en conditions aérées. Ce résultat est en partie lié à la diminution de la teneur en oxygène due à la pression de vapeur saturante à 90°C (6% d' O_2 contre 17,6% à 50°C).

- Dans l'eau porale altérée par son passage dans le MREA

La 3^{ème} solution (solution 15) a été synthétisée par le BRGM de manière à simuler l'eau porale de l'argilite altérée par son passage à travers la couche du matériau cimentaire, à 50°C dont la chimie est également valable à 90°C. Le CEA [94] a réalisé des immersions de coupons dans cette solution à 90°C avec et sans désaération pendant 60 jours. Les résultats ont montré qu'en milieu anaérobie l'acier atteint rapidement un état passif : la perte de métal n'évoluant pas entre 29 et 48 jours, et la corrosion reste très faible, avec une perte de métal inférieur à 1 μm de profondeur après 48 jours. En milieu aéré, des endommagements hétérogènes provoquant la formation de dépôts foisonnants et à l'aspect visqueux [94] apparaissent rapidement (3 jours). Les mesures électrochimiques après 3 jours d'immersion ont mis en évidence des vitesses de

corrosion extrêmement élevées (supérieures à 1 mm/an) et stables. L'aspect des éprouvettes après essai montre des zones qui ne sont pas attaquées, et d'autres au contraire recouvertes d'un liquide rougeâtre, adhérent et visqueux (Figure 86).



Figure 86 – Observations des éprouvettes en acier API 5L X65 en solution 15 aéré à 90°C après 3 jours d'immersion [94]

V.A.1.5. Bilan de l'état de l'art de la corrosion en milieu cimentaire

L'état de l'art de la corrosion des aciers dans les bétons concerne en grande partie le génie civil au travers d'études sur les armatures en acier constituant le béton armé. L'acier ainsi utilisé est considéré comme étant dans un état « passif », c'est-à-dire qu'il est recouvert d'une couche d'oxyde protectrice engendrant des vitesses de corrosion très faible (de l'ordre de 0,1 $\mu\text{m}/\text{an}$). La résistance à la corrosion des aciers dans les milieux cimentaires est déterminée par la chimie de la solution interstitielle : elle dépend principalement du pH et de la nature et de la concentration des espèces critiques (OH^- , HCO_3^- , Cl^-).

Le MREA a été développé par l'Andra avec pour objectif de neutraliser l'acidité due à l'oxydation des pyrites lors de la resaturation de la roche en eau porale tout ayant un pH initial inférieur aux bétons dits « classiques » afin de ne pas altérer la matrice de verre en cas de fissuration du colis. De nombreuses études ont été menées par l'Andra et ses laboratoires partenaires afin d'évaluer la sensibilité à la corrosion des aciers de référence. Les essais réalisés au contact direct du MREA sous aération continue ont mis en évidence des vitesses de corrosion inférieures à 5 $\mu\text{m}/\text{an}$ en accord avec le caractère protecteur attendu quel que soit le milieu environnant.

En revanche les résultats obtenus dans les simulants du MREA sont très différents selon que l'on se place en conditions aérobies ou anaérobies. En absence d'oxygène, l'acier semble se passiver rapidement, les vitesses de corrosion sont généralement aussi inférieurs à 5 $\mu\text{m}/\text{an}$. L'introduction d'oxygène entraîne une accélération de la corrosion avec des vitesses pouvant atteindre localement plusieurs centaines de microns par an.

Dans l'interprétation des vitesses de corrosion, la durée du test est un paramètre de premier ordre. Un essai de courte durée rendra compte des processus de corrosion de manière quasi-instantanée mais l'extrapolation sur une longue période est compliquée du fait d'une corrosion rarement continue et du développement de produits de corrosion, éventuellement, protecteurs. De ce fait des essais de longues durées (entre 4000 et 6000 heures) ont été réalisés à l'Institut de la Corrosion de manière à évaluer le comportement des aciers sur des périodes de temps significatives.

V.A.2. Résultats expérimentaux

V.A.2.1. Dans les bétons dits « bas pH »

Pour des pH plus faiblement alcalins, des résultats ont été obtenus à l'Institut de la Corrosion dans le cadre du projet Béton Bas pH mené par l'Andra. Les bétons bas pH présentent des caractéristiques chimiques significativement différentes de celles de bétons classiques. Depuis une dizaine d'années, l'Andra développe des matériaux cimentaires dits « bas pH/faible chaleur d'hydratation » pour la réalisation de composants dédiés aux scellements. Ces matériaux présentent un pH qui est compris entre 10 et 11.

Dans le cadre de ce programme d'essais [97] deux types d'aciers ont été mis en œuvre : l'acier API5L X65, matériau de référence pour le chemisage de l'alvéole, et de fer à béton Fe500 (deux diamètres HA32 et HA16). Une vue des échantillons avant immersion dans le béton est présentée sur la Figure 87.



Figure 87 – Echantillon de fer à béton (en haut) et en acier API 5L X65 (en bas) avant immersion dans le béton

Différentes échéances ont été définies de manière à suivre les cinétiques de corrosion. Les résultats pour une des deux formulations de bétons testées sont présentés sur la Figure 88. Pendant toute la durée de stockage, les éprouvettes en béton ont été conservées en atmosphère humide à température ambiante.

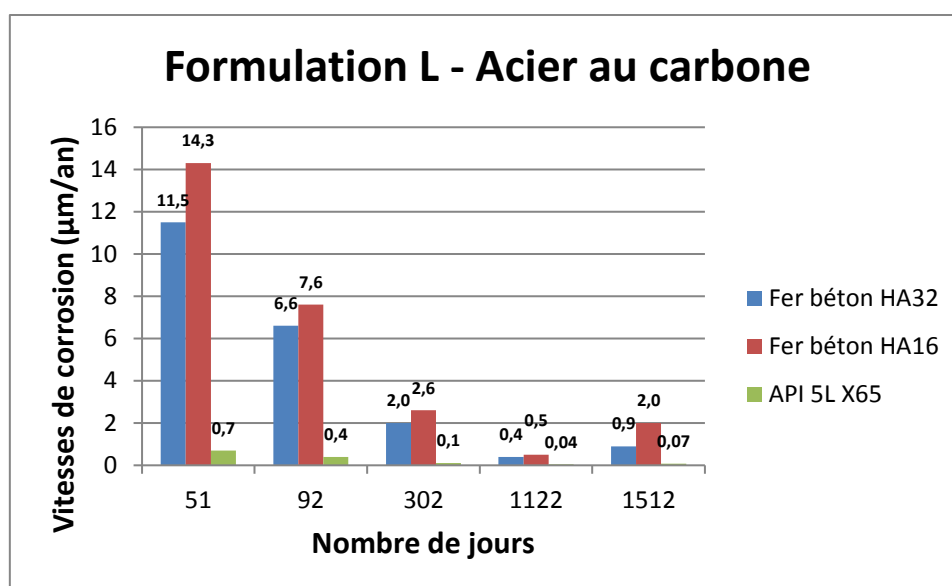


Figure 88 - Vitesses de corrosion des aciers au carbone dans le béton bas pH avec ajout de laitier dans la formulation

Les vitesses de corrosion diminuent très nettement avec le temps ; après 1512 jours d'essai elles sont de l'ordre du $\mu\text{m}/\text{an}$. D'après ces résultats, la corrosion s'établit lors des premiers jours de contact avec le béton et a tendance à diminuer voire s'arrêter une fois le béton « pris » (vitesse divisée par 2 pour le fer à béton HA16 entre 51 et 92 jours).

Plus récemment une étude complémentaire [98] a été réalisée dont l'objectif était d'étudier un éventuel impact de la température (50°C) sur la corrosion du fer à béton (HA16) en atmosphère 100% humide. L'évolution des vitesses de corrosion sur 6 mois est présentée sur la figure 89.

Les pertes de masses moyennes sont globalement du même ordre de grandeur après chaque échéance, ce qui met en évidence que la quasi-totalité de la corrosion intervient lors du premier mois. Afin d'évaluer l'influence de la température, il convient de mettre en parallèle les résultats issus de cette étude avec la précédente réalisée à température ambiante. La vitesse de corrosion était d'environ $15 \mu\text{m}/\text{an}$ après 50 jours, $7 \mu\text{m}/\text{an}$ après 92 jours et environ $2,5 \mu\text{m}/\text{an}$ au bout de 302 jours. Les résultats obtenus à 50°C s'inscrivent donc parfaitement dans l'évolution de la vitesse de corrosion observée à température ambiante. La température de 50°C ne semble donc pas influencer sensiblement sur les phénomènes de corrosion dans ces bétons bas pH.

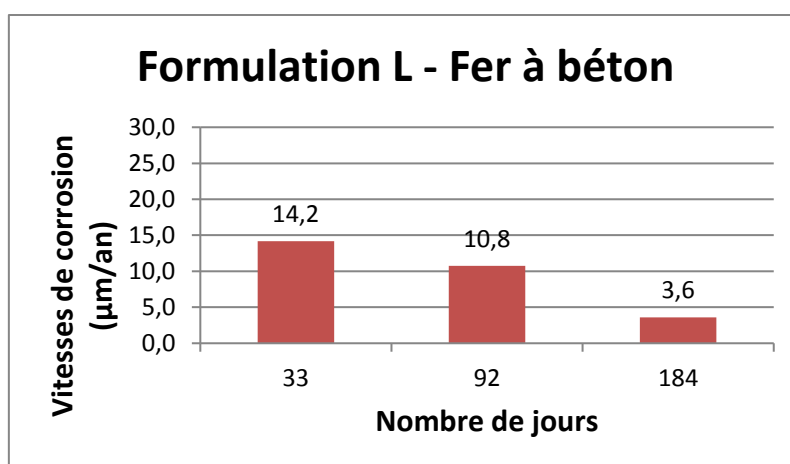


Figure 89 - Vitesses de corrosion du fer à béton à 50°C dans le béton de formulation L

V.A.2.2. Dans le MREA

a) **Au contact direct du MREA**

Lors des expérimentations réalisées à l'Institut de la Corrosion dans le cadre de l'étude de la corrosion sous contrainte, des coupons en acier API 5L X65 enrobés de MREA dédiés aux mesures de vitesses de corrosion ont été ajoutés dans les milieux d'essais. Une illustration de l'enrobage des coupons est présentée sur la figure 90. Ces coupons ont subi une période de cure de 2 mois en atmosphère 100% humide avant d'être introduits dans les milieux d'essais (CTA90 et LTA 90, cf. Tableau 22).



Figure 90 – Enrobage de coupons en acier API5L X65 avec du matériau ciment-bentonitique

Après 8000 heures d'immersion, les échantillons ont été extraits des moulages (Figure 91) et les vitesses de corrosion ont été déduites des mesures gravimétriques après décapage dans une solution d'acide chlorhydrique inhibé.



Figure 91 – Bloc de MCB contenant 2 échantillons en acier API5L X65 après 8000 heures d'exposition à 90°C dans la solution 12 aérée

En ce qui concerne les échantillons immergés dans la solution 12 aérée, les vitesses de corrosion sont comprises entre 4 et 5 $\mu\text{m}/\text{an}$ après 8000 heures d'immersion. La corrosion se développe sous forme de plaques comme le montre l'observation après décapage sur la Figure 92.

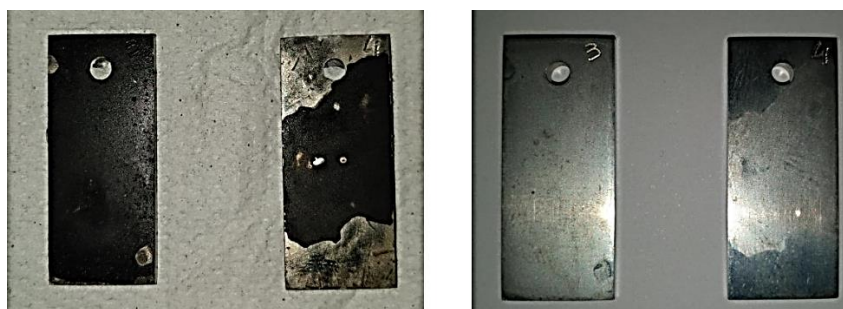


Figure 92 – Echantillons en acier API 5L X65 avant et après décapage (enrobés, immersion 8000 heures, milieu CTA90)

Dans le milieu LTA90, les mesures gravimétriques ont révélé des vitesses de corrosion moyennes comprises entre 11 et 12 $\mu\text{m}/\text{an}$ au bout de 8000 heures. La corrosion est plutôt de nature localisée.

La Figure 93 présente un des échantillons après décapage pour lequel seulement une partie de la surface de l'éprouvette est endommagée, la profondeur locale d'attaque pouvant atteindre plusieurs centaines de microns.

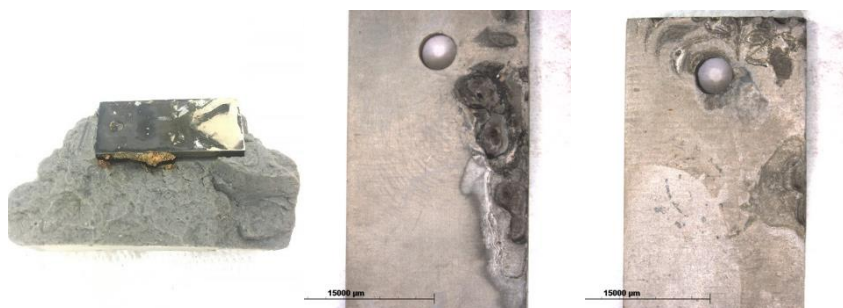


Figure 93 - Echantillons en acier API 5L X65 avant et après décapage (enrobés, immersion 8000 heures, milieu LTA90)

Compte tenu des durées d'essais pour lesquelles les vitesses de corrosion ont été calculées mais aussi du fait qu'elles soient relativement faibles, le caractère protecteur du coulis cimentobentonitique a été mis en évidence. Cependant le comportement de l'acier au contact direct des eaux simulant le MREA (solutions 12 et 15) est nécessaire à la compréhension des processus de corrosion mis en jeu et a fait l'objet d'un grand nombre d'essais par différents laboratoires. Une revue des résultats est ainsi réalisée dans le paragraphe suivant, incluant ceux obtenus à l'Institut de la corrosion depuis 2016.

b) Dans les eaux synthétiques du MREA

- *Dans les simulants « sains » du MREA*

Des essais de longues durées (4000 et 8000 heures) ont été réalisés à l'Institut de la corrosion en milieu CTA90 (Tableau 22) sur les deux aciers de référence (métal de base et soudure). Le pH initial était d'environ 11 évoluant rapidement vers 10, valeur quasiment constante jusqu'à la fin des essais. Les vitesses de corrosion calculées à partir de mesures gravimétriques sont présentées sur le graphe de la Figure 94. Une corrosion sous dépôt a été observée sur les échantillons, celle-ci est très hétérogène et localisée sous les agrégats (dépôts et produits de corrosion), dont le mode de croissance laisse penser à la contribution de processus de floculation-coagulation. Il est à noter qu'il s'agit de valeurs moyennes (pertes de masse rapportées à la surface entière exposée, la corrosion étant tout de même fréquemment localisée) pondérées sur 2 échantillons de chaque type. Néanmoins une différence de comportement se dessine entre l'acier API 5L X65 et le P285NH après 8000 heures de test, alors qu'après 4000 heures les vitesses de corrosion étaient comprises dans la même gamme, entre 20 et 50 $\mu\text{m}/\text{an}$. Une analyse au microscope numérique a mis en évidence une profondeur d'attaque d'environ 750 μm (Figure 95).

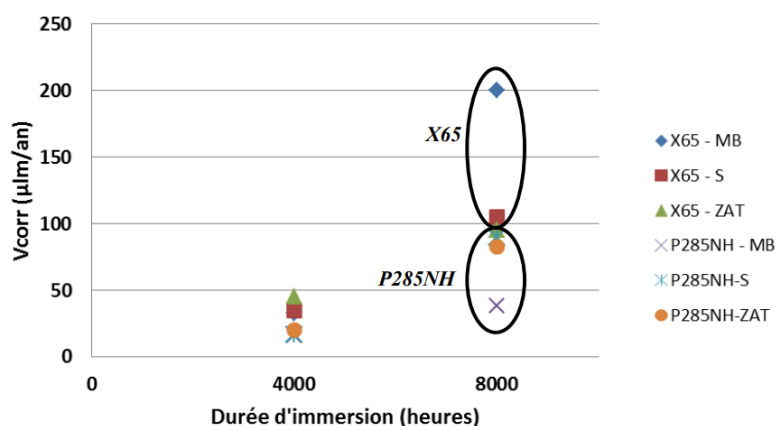


Figure 94 - Vitesses de corrosion des différents matériaux après 4000 et 8000 heures d'immersion, milieu CTA90 (MB : métal de base, S : soudure, ZAT : zone affectée thermiquement)

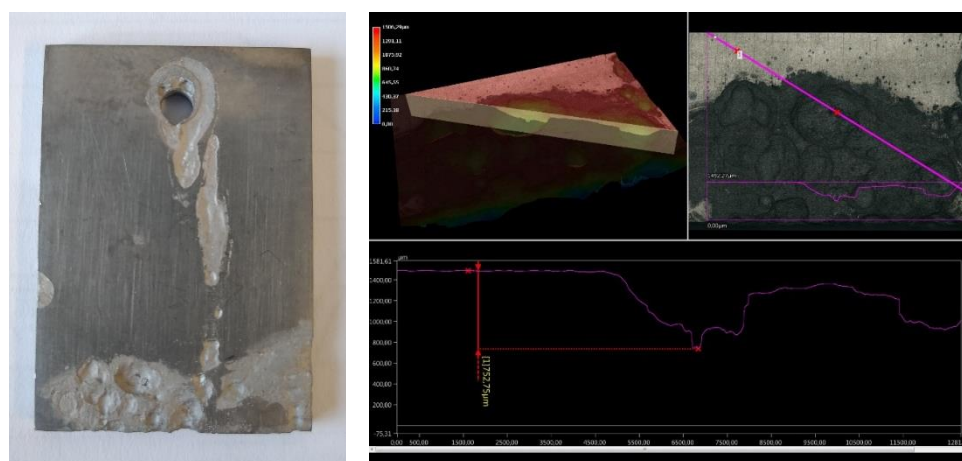


Figure 95 – Observation au microscope numérique d'un échantillon en acier API 5L X65 après 4000 heures d'immersion dans le milieu CTA90

Les deux aciers ont une microstructure ferrito-perlitique, plutôt fine et homogène avec peu de perlite pour l'API 5L X65 et légèrement plus grossière avec plus de perlite pour le P285NH. Une différence importante est observée au niveau de la dureté, 190Hv pour l'API 5L X65 contre 140Hv pour le P285NH. Cette différence permet de faire l'hypothèse d'un effet des contraintes résiduelles superficielles (écrouissage en relation avec usinage et polissage) plus importantes pour l'acier API 5L X65 en raison de sa dureté. Des mesures de contraintes résiduelles de surface seraient intéressantes à réaliser de manière à consolider cette hypothèse. Un point commun aux différents coupons testés est la présence de crevasses autour du perçage de fixation des coupons dans le panier. La sensibilité à la crevasse de ces aciers en milieu aéré semble importante, et ces crevasses apparaissent comme le point d'amorçage de la corrosion. Une hypothèse quant au développement des produits de corrosion est donnée sur le schéma de la Figure 96.

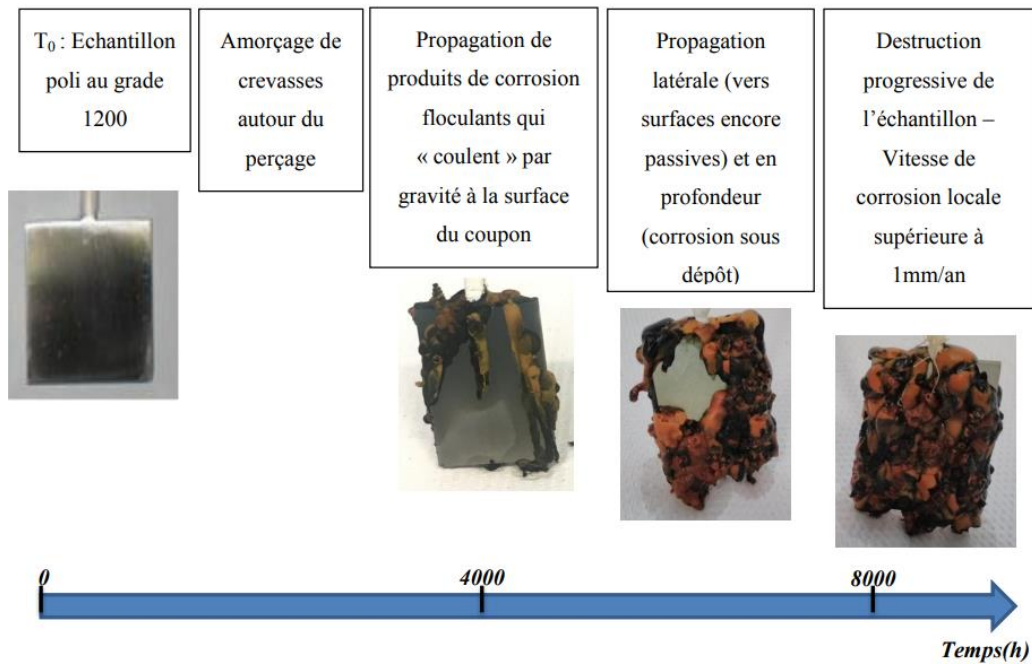


Figure 96 - Evolution de la corrosion en milieu CTA90

Les vitesses de corrosion mesurées (après 4000 heures) sur les échantillons en milieu CTA90 (Tableau 22) sont légèrement supérieures à celles observées jusqu'à maintenant dans les campagnes précédentes en milieux argileux (de l'ordre de 20 à 30 $\mu\text{m}/\text{an}$, en milieu désaéré avec présence d'hydrogène). La principale différence réside dans le fait que la corrosion semblait ralentir voire même s'arrêter en milieu argileux avec le développement de produits de corrosion protecteurs, alors qu'en milieu CTA90 la corrosion sous dépôt semble particulièrement importante. Une illustration de la différence du volume de produits de corrosion après 4000 et 8000 heures est présentée sur la figure 97.

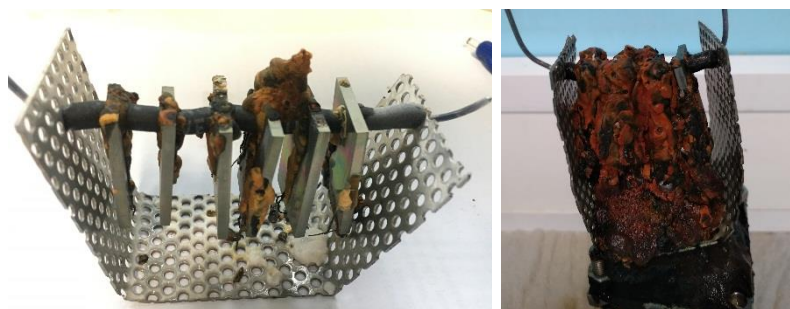


Figure 97 – Paniers en acier inoxydable supportant les coupons dédiés aux mesures gravimétriques en milieu CTA90 (après 4000 heures à gauche et après 8000 heures à droite)

- Dans l'eau porale altérée par son passage dans le MREA

Des tests d'immersion de coupons en acier API 5L X65 et en P285NH ont été réalisés à l'Institut de la Corrosion dans les milieux LTA90 et LTD90 (Tableau 22) pour des durées de 4000 et 8000 heures. Un comparatif des résultats obtenus est présenté sur la Figure 98. Le pH du milieu LTD90 était proche de 10 après 4000 heures comme à 8000 heures. En ce qui concerne le milieu LTA90, une diminution progressive du pH a été observée, jusqu'à atteindre une valeur de 8,5 après 8000 heures.

Les vitesses de corrosion mesurées sont sensiblement équivalentes dans les milieux LTA90 et CTA90. La corrosion semble nécessiter un temps d'amorçage, ce qui explique des vitesses pouvant être relativement faibles après 4000 heures mais qui ne cessent de croître à plus long terme (Figure 98).

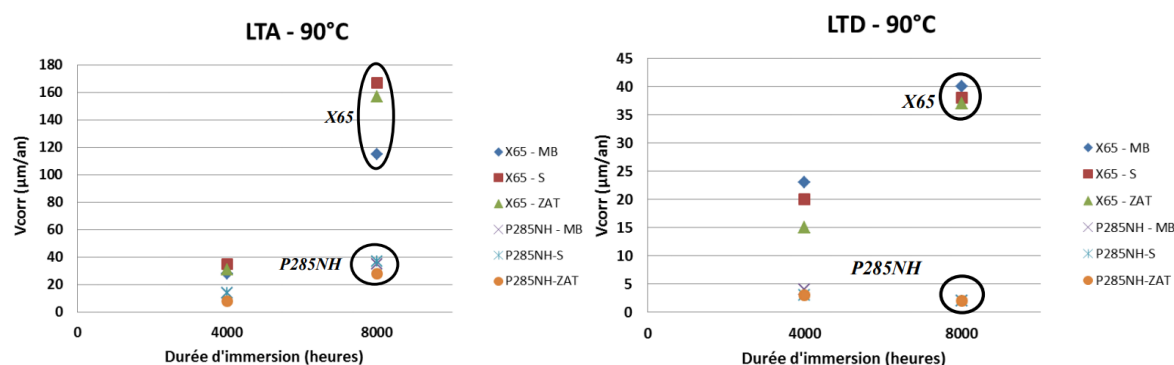


Figure 98 – Vitesses de corrosion des différents matériaux après 4000 et 8000 heures d'immersion (MB : métal de base, S : soudure, ZAT : zone affectée thermiquement) en milieu LTA et LTD à 90°C

Pour ce qui est de l'acier API 5L X65, la corrosion est plutôt localisée avec des étendues d'endommagement plus ou moins importantes selon les échantillons. Les vitesses de corrosion présentées sur la Figure 98 ci-dessus sont des vitesses moyennes ramenées à la surface totale de l'échantillon. En les corrigeant de manière à ne tenir compte que de la zone endommagée les vitesses sont alors de l'ordre de 200 µm/an. En ce qui concerne l'acier P285NH, les vitesses de corrosion sont beaucoup plus homogènes, comprises entre 7 et 18 µm par an. De plus la corrosion est de type généralisée comme l'illustre les macrographies de la Figure 99.

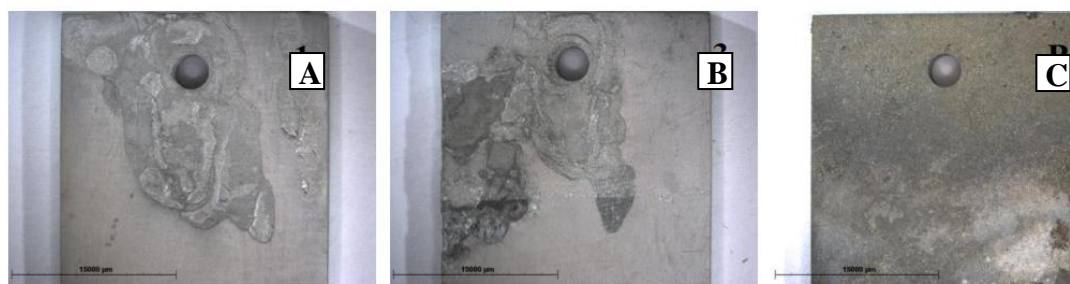


Figure 99 – Observation macrographique après décapage de 3 échantillons immergés 4000 heures en milieu LTA90 (A : X65 métal de base, B : X65 soudure, C : P285NH métal de base)

Les vitesses de corrosion mesurées en milieu long terme en conditions désaérées (LTD90) sont sensiblement plus homogènes pour chaque matériau qu'en aération continue quelle que soit la durée d'immersion. Pour l'acier API 5L X65 les valeurs sont toutes comprises entre 13 et 30 $\mu\text{m}/\text{an}$, vitesses proches de celles observées dans les campagnes précédentes en milieux argileux désaérés. De la corrosion généralisée est observable à la surface des échantillons avec la présence de zones plus localisées de manière préférentielle autour des perçages de fixation. Les vitesses de corrosion mesurées sur l'acier P285NH sont nettement plus faibles, environ 4 $\mu\text{m}/\text{an}$ après 4000 heures d'immersion, avec très peu de dispersion dans les mesures. Ces pertes de masse relativement faibles sont encore une fois dues à de la corrosion localisée essentiellement. De plus si l'on compare les résultats obtenus après 4000 et 8000 heures d'immersion dans ce milieu, la corrosion semble s'arrêter après 4000 heures (vitesses deux fois moins élevées à 8000 heures). Par ailleurs l'observation des coupons en acier P285NH laisse entrevoir des zones « brillantes » encore passives après 4000 heures d'exposition. Des observations macrographiques après décapage sont présentées sur la Figure 100.

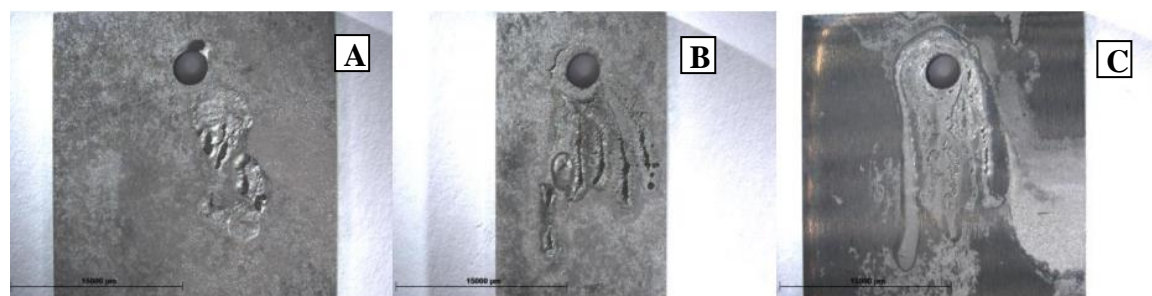


Figure 100 - Observation macrographique après décapage de 3 échantillons immergés 4000 heures en milieu LTD90 (A ; X65 métal de base, B : X65 soudure, C : P285NH métal de base)

V.A.3. Bilan – Corrosion en milieu cimentaire

Dans le cadre du projet Cigéo et du stockage des déchets HA, le matériau ciment-bentonitique diffère de par sa composition d'un béton classique. De ce fait de nombreuses études ont été menées au sein de différents laboratoires afin d'en étudier son influence sur la corrosion des aciers mis en œuvre dans le stockage.

Les premiers travaux effectués à l'Institut de la corrosion ont permis d'apporter des réponses sur le comportement des aciers au contact du MREA et dans les eaux simulant sa présence.

Immergés dans une solution aérée simulant ce milieu cimentaire à 90°C, la corrosion est très hétérogène (corrosion sous dépôts) et ne semble pas ralentir au cours du temps. Les vitesses de corrosion mesurées peuvent atteindre localement plusieurs centaines de microns par an.

Au contact direct du MREA dans le milieu CTA90, les vitesses de corrosion après 8000 heures sont plutôt faibles comprises entre 5 et 12 $\mu\text{m}/\text{an}$ traduisant un caractère protecteur du MREA.

En ce qui concerne le milieu simulant la solution interstitielle à long terme (LTA90 et LTD90, solution 15), deux constats ont été réalisés. L'acier P285NH semble moins sensible à la corrosion dans ce milieu à 90°C que l'API 5L X65. L'anoxie du milieu semble également rendre la corrosion plus généralisée et plus homogène.

La résistance à la corrosion sous contrainte dans ces milieux simulant le MREA (avec ou sans contact direct avec le MREA) a été étudiée et est présentée dans le paragraphe suivant.

V.B. Etude de la sensibilité à la FAE en milieu cimentaire

V.B.1. Synthèse des travaux de la littérature

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte des aciers mis en jeu dans le concept du stockage géologique multi-barrières qui comprend l'injection, entre l'argilite et le chemisage, d'un matériau de remplissage composé de ciment et de bentonite qui devrait imposer à l'eau en équilibre avec lui un pH compris entre 10 et 11 à 25 °C. Dans ces conditions de pH, les risques de fissuration transgranulaire en milieux anoxiques sont très faibles, mais, un risque de fissuration intergranulaire à des potentiels plus élevés que ceux qui ont été envisagés jusqu'ici n'est pas à exclure étant donnée la composition très spécifique du matériau cimentaire mis en œuvre. Une démonstration claire de l'absence de sensibilité (ou très faible) à la FAE est une donnée de premier ordre pour l'Andra, puisqu'elle constitue une des hypothèses de base des estimations de la tenue mécanique du chemisage et du conteneur HA.

Dans le cas du stockage des déchets, le milieu pourra être ponctuellement aéré (lors du chargement des colis de déchets par exemple) avec éventuellement des pressions partielles d'oxygène variables à l'intérieur des alvéoles par suite d'un accès différent de l'air ; ensuite le milieu se désaèrera progressivement, ce qui devrait se traduire par une baisse progressive du potentiel de corrosion. Le risque de fissuration intergranulaire a été clairement établi et caractérisé en présence de concentrations de carbonates supérieures à 0,1/0,25 M pour des pH compris entre ~6,5/7 et ~11. Elle se produit sur des surfaces passives et Parkins [99] mentionne que toute surface passive doit être considérée comme présentant un risque de fissuration. Les risques de fissuration intergranulaire sous contrainte sont souvent maximaux dans une gamme limitée de potentiel, (inférieure à 100 mV).

Afin d'analyser et d'interpréter les résultats issus des différentes campagnes d'essais de corrosion sous contrainte, il convient de réaliser une synthèse bibliographique axée sur les différentes gammes de pH du milieu en contact avec les aciers au carbone mis en œuvre dans le concept. Ainsi trois domaines de pH ont été étudiés, représentés sur la figure 101 :

- Pour des pH compris entre 4 et 7 et à bas potentiels (domaine α), les risques de fragilisation par l'hydrogène seront présents. Cette gamme de pH est celle attendue au niveau de l'argile, mais du fait de l'injection de coulis cimentaire ce pH ne devrait pas être atteint. Cependant l'étudier permet d'évaluer la criticité d'une injection incomplète ou comportant des lacunes, cas pour lequel l'acier serait en contact direct avec le milieu argileux.

- Les pH compris entre 8 et 10 (domaine β) sont attendus dans la vie du stockage et présentent donc un intérêt particulier dans l'étude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte. La composition très spécifique du MREA dont le pH initial est d'environ 12,5 ne permet pas de faire une analogie avec un milieu cimentaire classique.
- Une synthèse de la corrosion sous contrainte en milieu caustique (pH>13, milieu δ) sera réalisée de manière à encadrer le plus finement possible les conditions réellement attendues (milieu γ).

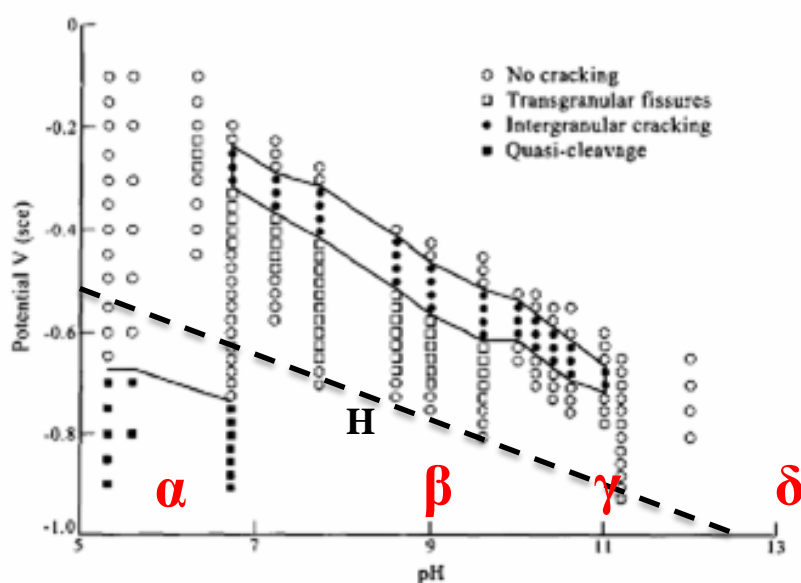


Figure 101 - Domaines de sensibilité de l'acier non allié (C=0,05%, Mn=0,33%, Si=0,01%, S=0,035%, P=0,032%) aux phénomènes de fissuration en fonction du pH et du potentiel appliqué à 25 °C [99]

L'étude des conditions électrochimiques nécessaires à la corrosion sous contrainte fournit déjà bon nombre d'indications utiles. La corrosion sous contrainte se produit de manière préférentielle sur des surfaces protégées par un film superficiel. C'est en particulier le cas des aciers au carbone en milieux carbonate-bicarbonate quasi neutres désaérés : ce type de fissuration qui pourrait éventuellement affecter les composants exposés à l'eau porale de l'argilite du COx.

Dans de nombreux systèmes, la fissuration se produit dans des domaines très limités de potentiels qui appartiennent souvent à l'un des trois types suivants (figure 102) :

- des potentiels proches de transitions activité/passivité qui sont des domaines où la construction et la réparation des films passifs sont relativement lentes.

- des potentiels supérieurs à un potentiel critique proche du (ou même égal au) potentiel critique de corrosion localisée : c'est le cas des aciers inoxydables austénitiques en milieux chlorurés neutres.
- des potentiels très bas où l'hydrogène, produit par la réduction de l'eau, peut conduire à une fragilisation du métal.

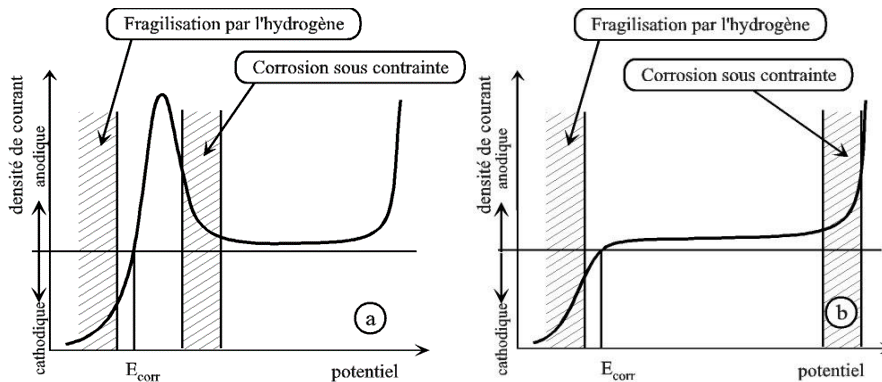


Figure 102 – Domaines de potentiels de fissuration préférentiels [100]

La fissuration intergranulaire des aciers dans des milieux légèrement alcalins contenant des carbonates et/ou bicarbonates se produit dans un domaine limité de potentiels proche de la transition active-passive des surfaces, ce qui est une caractéristique assez répandue des phénomènes de CSC gouvernés par des processus anodiques. La technique des tracés de courbes de polarisation à différentes vitesses de balayage préconisée par Parkins permet d'identifier de façon assez fiable les domaines de potentiels où la fissuration intergranulaire est la plus probable : Parkins [101] (Figure 103) préconise des vitesses de balayage rapide de ~ 60 V/h et lente de $\sim 0,6$ V/h ; sur la base de résultats empiriques obtenus dans ces conditions, le domaine de potentiels favorable à la corrosion sous contrainte est celui dans lequel les courants anodiques satisfont aux deux conditions suivantes:

- $I_L > 1 \text{ mA/cm}^2$
- $(I_R - I_L) > 1000 I_L$

où I_R et I_L sont les courants anodiques obtenus lors des balayages en potentiel respectivement rapide et lent. On notera que dans les études réalisées par Wendler-Kalsch [102] en milieu carbonate-bicarbonate, le domaine de corrosion sous contrainte correspond à des ratios $(I_R - I_L)/I_L$ très inférieurs à ceux proposés par Parkins.

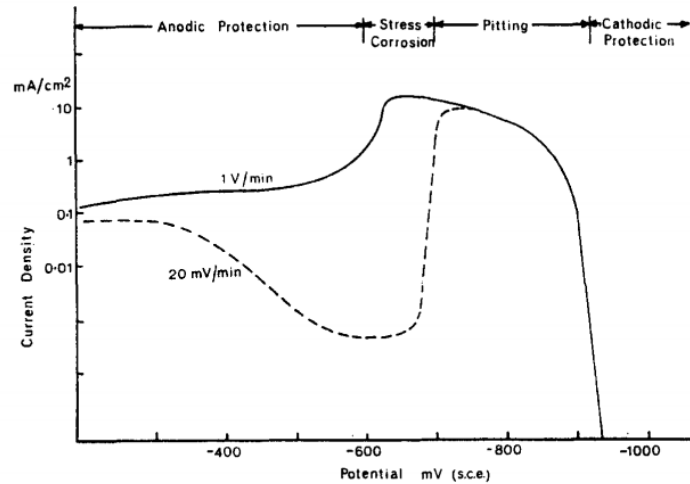


Figure 103 – Domaine de potentiels critiques selon Parkins [101], courbes de polarisation à différentes vitesses de balayage (milieu 1N NaHCO₃ + 1N Na₂CO₃)

V.B.1.1. *Domaine α , bas potentiels, $pH < 8$*

a) Fissuration transgranulaire et fragilisation par l'hydrogène

En se basant sur le diagramme de la figure 101, pour des pH inférieurs à 8 et des potentiels inférieurs à -0,7 V/ECS, le risque de fissuration sous contrainte est plutôt de nature transgranulaire et a pour origine probable les effets de l'hydrogène. La corrosion sous contrainte transgranulaire en présence de solutions diluées de carbonates-bicarbonates est un phénomène faisant intervenir à la fois la dissolution anodique et la fragilisation par l'hydrogène qui n'est susceptible de se produire que pendant la période anaérobie du stockage (bas potentiel).

Le mécanisme attribué à cette fissuration a été observé dans des milieux dilués pour des polarisations de l'acier en dessous du potentiel du couple H⁺ / H₂ (pointillés sur la figure 101) [99]. L'hydrogène joue un rôle important, voire prépondérant [103] [17], dans la fissuration transgranulaire sur la base des résultats expérimentaux suivants :

- la présence de zones de quasi-clivage a été observée au niveau du faciès de rupture lors des essais au potentiel de corrosion (figure 104) [36].
- les vitesses de propagation mesurées en laboratoire sont de l'ordre de 10⁻¹⁰ mm.s⁻¹ pour des éprouvettes lisses à environ 10⁻⁹ mm.s⁻¹ pour des éprouvettes entaillées ce qui implique que la dissolution en pointe de fissure n'est pas suffisante pour expliquer des vitesses observées sur le terrain d'environ 10⁻⁸ mm.s⁻¹ [104]. De plus, la température n'a aucun effet sur la vitesse de propagation des fissures [36].

- des mesures de perméation de l'hydrogène dans les conditions des essais de traction lente ont montré que l'entrée d'hydrogène dans le métal est possible au potentiel de corrosion [17] [104]. De plus, des éprouvettes pré-chargées en hydrogène juste avant l'essai de corrosion sous contrainte montrent une fragilité supérieure aux éprouvettes non pré-chargées [105].

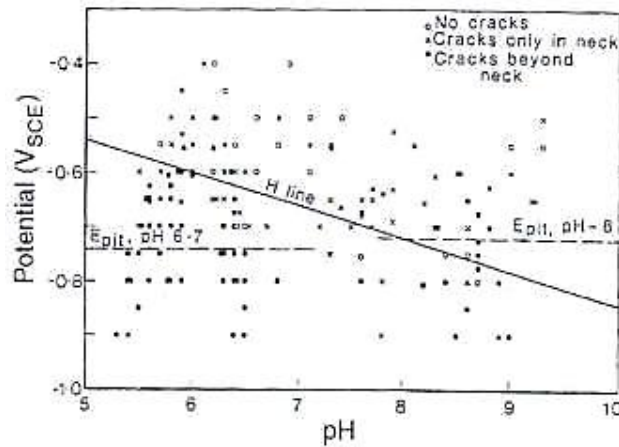


Figure 104 – Domaines de fissuration d'éprouvettes testées en traction lente dans des solutions de carbonates / bicarbonates à différents potentiels appliqués et pH [36]

La fragilisation est intimement liée à la pénétration d'hydrogène dans la matrice métallique par diffusion à l'état atomique. L'hydrogène ainsi inséré dans le réseau pourrait fragiliser le matériau en rendant le mouvement des dislocations plus facile, ou encore en diminuant l'énergie de cohésion entre les atomes. Lorsque cette interaction se produit dans des zones sous contrainte (en pointe de défaut par exemple), la perte de ductilité qui en résulte conduit à la propagation de fissures. Cependant plusieurs mécanismes sont évoqués dans la littérature et le rôle exact de l'hydrogène diffère selon les auteurs.

Pour Fessler [24] un mécanisme de fissuration par l'hydrogène dans les conditions du potentiel libre est à écarter car ce phénomène n'a pas été observé pour des aciers dont la charge à rupture est inférieure à 700 MPa, seuil très supérieur à ceux rencontrés pour les aciers de conduites enterrées mais également pour les aciers faiblement alliés ou non alliés (cas du concept de stockage géologique).

Cependant il n'est pas exclu selon Parkins [17], Le Friant [106] que des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène puissent se produire au potentiel de corrosion soit en lien avec l'augmentation de la vitesse de fluage sous l'effet de l'entrée de l'hydrogène [17], soit due aux interactions hydrogène – plasticité [106].

Pour Parkins et Beavers [37] bien que le mécanisme de la corrosion sous contrainte transgranulaire implique les deux phénomènes, il peut exister un effet de synergie entre la dissolution en fond de fissure et l'entrée d'hydrogène. Ainsi le mécanisme proposé repose d'une part, sur l'augmentation de la vitesse de dissolution par la déformation plastique en fond de fissure et, d'autre part, sur l'effet de l'hydrogène sur la déformation plastique en fond de fissure.

b) Essais de traction en eau porale synthétique (Bure)

Des essais de CSC ont été réalisés en eau de site (synthétique) dans le cadre de la thèse d'A. DIDOT [10] en 2008. Les conditions de tests étaient les suivantes :

- Nuances d'aciers ferrito-perlitique (P235 et P265) envisagés dans le concept du stockage géologique à cette époque
- Sollicitation dynamique (traction lente à 10^{-6}s^{-1} et 5.10^{-7}s^{-1}) ou statique (80 et 120% de la limite d'élasticité)
- Une pression constante de CO_2 de 5 mbar a permis de fixer le pH de la solution à 7,3 à 25°C .

Sous polarisation cathodique (-1,1V/ECS) les deux aciers mis en œuvre montrent des pertes de ductilité comparables (figure 105). Pour l'ensemble des essais, la diminution de l'allongement plastique total ainsi que la réduction de striction par rapport aux essais mécaniques à l'air indiquent une perte de ductilité.

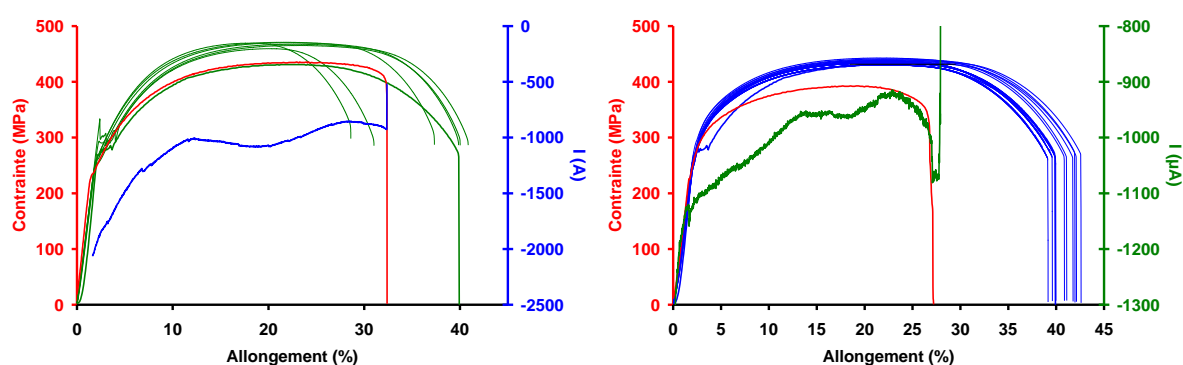


Figure 105 - Courbes de traction lente (10^{-6}s^{-1}) en rouge (P265 à gauche et P235 à droite) et courbes de traction à l'air à 25°C (vert et bleu) [10]

Les surfaces de rupture montrent globalement un faciès ductile (Figure 106), cependant la présence de phénomènes de fragilisation par l'hydrogène est aussi confirmée par les constats suivants :

- l'absence de lèvres de cisaillement
- les observations de zones de faciès fragile en bordure de la surface de rupture,
- les observations de faciès dit « d'œil de poisson »,
- la présence de fissures secondaires.

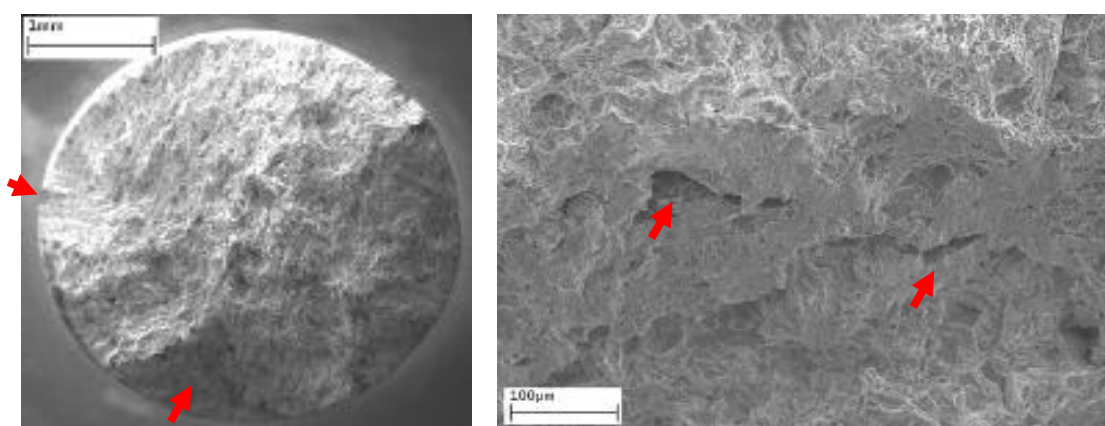


Figure 106 – Faciès de rupture ductile à gauche et fissures secondaires à droite (acier P265, 25°C, 10^{-6} s $^{-1}$, E=-1,1V/ECS) [10]

Didot a aussi montré la présence d'une multi-fissuration transgranulaire sur toute la longueur utile de l'éprouvette quel que soit l'acier. Cette multi-fissuration s'accompagne de phénomènes de coalescence des fissures au voisinage de la surface de rupture. Ainsi, dans les zones sous déformation plastique homogène, la taille des fissures n'excède pas quelques dizaines de microns quelle que soit la vitesse de traction ou le type d'acier. Et, au voisinage de la surface de rupture, la taille des fissures augmente jusqu'à la valeur de la profondeur de zones de rupture fragile, (de 100 à 200 μ m), sur la surface de rupture.

Au potentiel d'abandon, les surfaces des éprouvettes en acier P235 et de l'acier P265 testées à 25°C présentaient des pénétrations orientées à 45° par rapport à l'axe de traction formant une structure en « chevron » dans la zone de striction. Ce type de fissuration, n'avait pas été observé sous polarisation cathodique. Selon Didot les pénétrations transgranulaires observées dans la zone de striction et les inclinaisons sur la surface de rupture pourraient correspondre à un phénomène de rupture mécanique de l'éprouvette assistée par la corrosion. Les amorces de

pénétrations ainsi engendrées localiseraient, la déformation plastique, et donc la rupture mécanique, par un effet de concentration de la contrainte. Toutefois, l'influence de l'hydrogène ne peut être exclue sur l'apparition de ces fissures, en particulier à 25 °C. Néanmoins, même si ces pénétrations correspondent bien à des fissures, elles ne sont pas forcément associées à des phénomènes de corrosion sous contraintes transgranulaire. Parkins et Zhou [99] identifient ces pénétrations à la sévérité de l'essai de traction lente.

V.B.1.2. Domaine β - Fissuration en milieu carbonaté - pH compris entre 8 et 10

La fissuration intergranulaire est régulièrement associée à un phénomène de type rupture du film passif. Il est très généralement admis que la fissuration résulte d'un phénomène de dissolution et que le mécanisme de propagation de la fissure est le mécanisme classique de « rupture de film ». L'apparition de fissurations intergranulaires a pu être constatée dans une gamme de potentiels étroite (de l'ordre de 100 mV sur la Figure 101) correspondant à la transition active/passive d'un acier en milieu carbonaté [102] (Figure 107). Généralement, le film se compose de carbonates de fer tels que la sidérite (FeCO_3) et les hydrocarbonates de fer, et d'oxydes tels que la magnétite (Fe_3O_4) [107] [108].

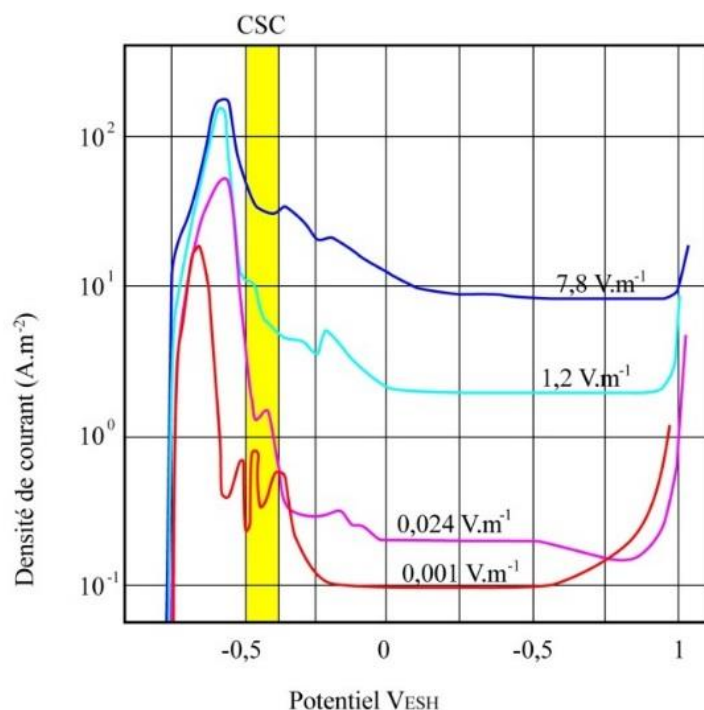


Figure 107 – Courbe de polarisation d'un acier au carbone à différentes vitesses de balayage en milieu carbonate-bicarbonate [102]

L'étendue de potentiels pour laquelle le risque de corrosion sous contrainte intergranulaire est avéré, est représentée en jaune sur la figure 107. Une illustration de la fissuration ainsi obtenue est présentée sur la figure 108 où il s'agit d'une coupe métallographique sur un échantillon en acier doux ayant subi un essai de traction à charge constante sous polarisation dans une solution de carbonates bicarbonates ($[\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaHCO}_3]=1,5\text{N}$) à un pH de 9,5.

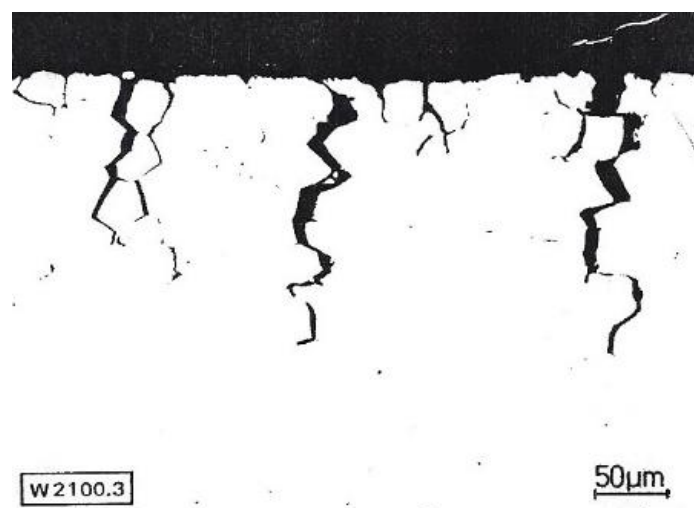


Figure 108 – Corrosion sous contrainte intergranulaire d'un acier doux (essai de traction à charge constante à potentiel imposé $-0,43\text{V/ESH}$) [19]

V.B.1.3. Milieu caustique - pH supérieur à 13

Les aciers au carbone peuvent être, dans certaines conditions, sensibles à la corrosion sous contrainte à pH élevé ($\text{pH}>13$) et la fissuration qui en découle est généralement de nature intergranulaire. Une concentration en soude (figure 109) de l'ordre de 3 à 5% selon les auteurs [109] [110] apparaît comme le seuil minimum à partir duquel les aciers au carbone peuvent être sensibles. De plus le domaine de potentiel, au voisinage de la transition active-passive, où l'acier est le plus sensible à la fissuration est d'autant plus large que la teneur en soude est élevée. Selon Humphries [110], la corrosion sous contrainte des aciers en milieux caustiques se produit sur des surfaces recouvertes de magnétite.

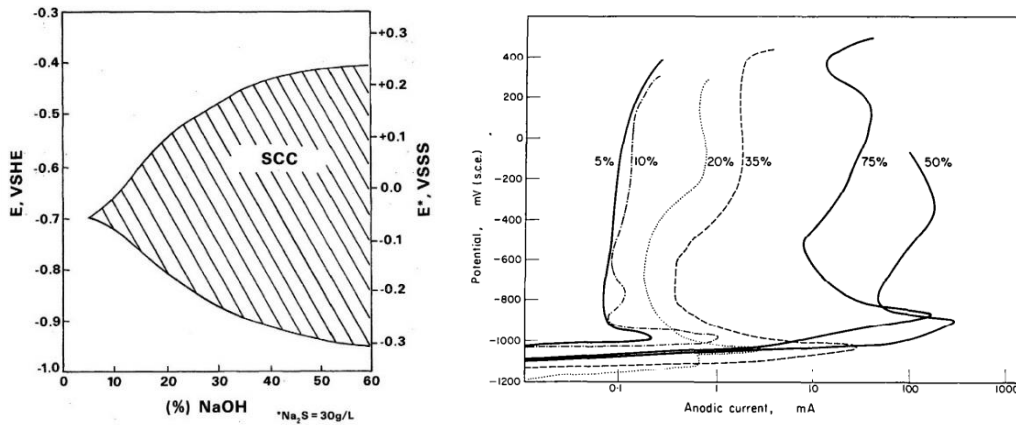


Figure 109 – Domaine de sensibilité à la corrosion sous contrainte d'un acier au carbone en fonction de la teneur en soude du milieu [109] et courbe de polarisation en milieu caustique [110]

La Figure 110 montre que pour une température inférieure à 90°C, le risque de fissuration intergranulaire n'est envisageable que pour des concentrations en NaOH supérieures à 10%. Le domaine hachuré est la zone de sensibilité identifiée par Berk et Waldeck en 1950, les étoiles correspondent à une fissuration certaine, les carrés à une fissuration potentielle et les cercles à une absence de fissuration. Le mécanisme de fissuration dans la gamme préférentielle de potentiel au voisinage de la transition activité/passivité est très généralement considéré comme un mécanisme « anodique » lié à la rupture de film.

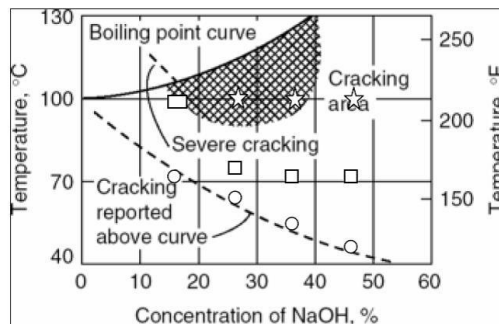


Figure 110 – Sensibilité des aciers au carbone en fonction de la température et de la concentration en soude [111]

V.B.1.4. Bilan de l'état de l'art de la FAE en milieu cimentaire

Afin d'évaluer la sensibilité des aciers de référence à la fissuration assistée par l'environnement en milieu cimentaire, une revue bibliographique a été effectuée en axant les recherches sur l'influence du pH. En effet, le MREA étant un matériau spécifique développé par l'Andra, il n'existe pas de données dans la littérature de son influence sur les risques de fissuration, il a donc été décidé d'étudier les domaines de pH encadrant le pH attendu durant le stockage géologique (proche de 10).

Pour des pH inférieurs à 8, la fissuration transgranulaire est régulièrement envisagée et vraisemblablement due à des effets de l'hydrogène. Pour certains auteurs, deux phénomènes participent conjointement à la fissuration : l'augmentation de la vitesse de dissolution par la déformation plastique en fond de fissure et les interactions hydrogène-plasticité en fond de fissure.

En milieu carbonaté et pour des pH compris entre 8 et 10, la fissuration de nature intergranulaire est observée dans une gamme étroite de potentiel (100 mV) proche de la transition active-passive. Le mécanisme mis en évidence est celui d'une rupture de film passif. Enfin pour des milieux caustiques, la fissuration, généralement aussi intergranulaire, n'est observée à 90°C que pour des teneurs en soude élevées (10%).

Le MREA ayant un pH compris entre 10 et 12, il est apparu intéressant de mettre en œuvre l'approche de Parkins dans la détermination des potentiels critiques vis-à-vis de la fissuration intergranulaire. Compte tenu du pH ce type de fissuration est le plus probable même si le risque est faible au vu des faibles teneurs en carbonates du milieu. Par ailleurs, des essais corrosion sous contrainte de longues durées (entre 4000 et 8000 heures) ont été réalisés sur des éprouvettes de traction de manière analogue aux essais dans le CO_x, afin de rendre compte du comportement à plus long terme.

V.B.2. Etude de la fissuration en présence de MREA

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, les risques de fissuration intergranulaire sous contrainte sont souvent maximaux dans une gamme limitée de potentiel. Dans le cas du stockage des déchets, le milieu pourra être, a minima à l'extrados du chemisage, d'abord aéré avec éventuellement des pressions partielles d'oxygène variables à l'intérieur des alvéoles par suite d'un accès différent de l'air ; ensuite le milieu se désaèrera progressivement, ce qui devrait se traduire par une baisse progressive du potentiel de corrosion.

Afin d'étudier le risque de fissuration, il est donc apparu indispensable de déterminer le comportement des aciers de référence pour le stockage géologique (API 5L X65 et P285NH) dans une gamme de potentiel représentative de l'évolution du milieu dans le temps. Ainsi une étude électrochimique préliminaire a été réalisée afin d'identifier les conditions de risque maximum de fissuration à prendre en compte. Différents essais ont été menés de manière à étudier les cas de fissurations possibles :

- Des essais de traction lente (vitesse de déformation de $2.10^{-7}s^{-1}$) à potentiel imposé, ayant pour but d'étudier l'effet des transitoires de potentiels susceptibles d'être rencontrés dans le cadre du stockage géologique.
- Des essais de propagation à potentiel imposé sur des éprouvettes de la mécanique de la rupture pré-fissurées en fatigue.
- Des essais d'amorçage (traction et flexion) dans des milieux simulés sur des périodes de longues durées.

Les milieux d'études sont ceux présentés dans le Tableau 22 à savoir : CTD25, CTA90, LTA90 et LTD90.

V.B.2.1. Identification des domaines de potentiels critiques vis-à-vis de la CSC

L'approche utilisée par Parkins [101] (Figure 103) décrite au §V.B.1 a été mis en œuvre au travers de tracés de courbes de polarisation à différentes vitesses de balayage de manière à identifier la gamme de potentiels critiques vis-à-vis de la corrosion sous contrainte. Les conditions énoncées par Parkins du point de vue des courants IR et IL ne sont pas réunis ; les courants mesurés dans ces milieux sont relativement faibles par rapport à ceux obtenus en présence de carbonates. Cependant une gamme de potentiel a été définie au début de la zone de passivité, et un essai a également été réalisé de chaque côté de cette gamme de manière à vérifier la démarche mise en œuvre.

Les courbes de polarisations ont été réalisées sur des échantillons issus des deux matériaux de référence (API 5L X65 et P285NH) à l'état poli (grade 1200), dans les 3 milieux désaérés indiqués ci-dessus. Elles sont présentées sur les Figure 111, Figure 112 et Figure 113. La nuance P285NH n'est pas considérée à 25°C du fait que dans le concept actuel, cet acier ne sera en contact avec le milieu qu'à la température maximum de 90°C.

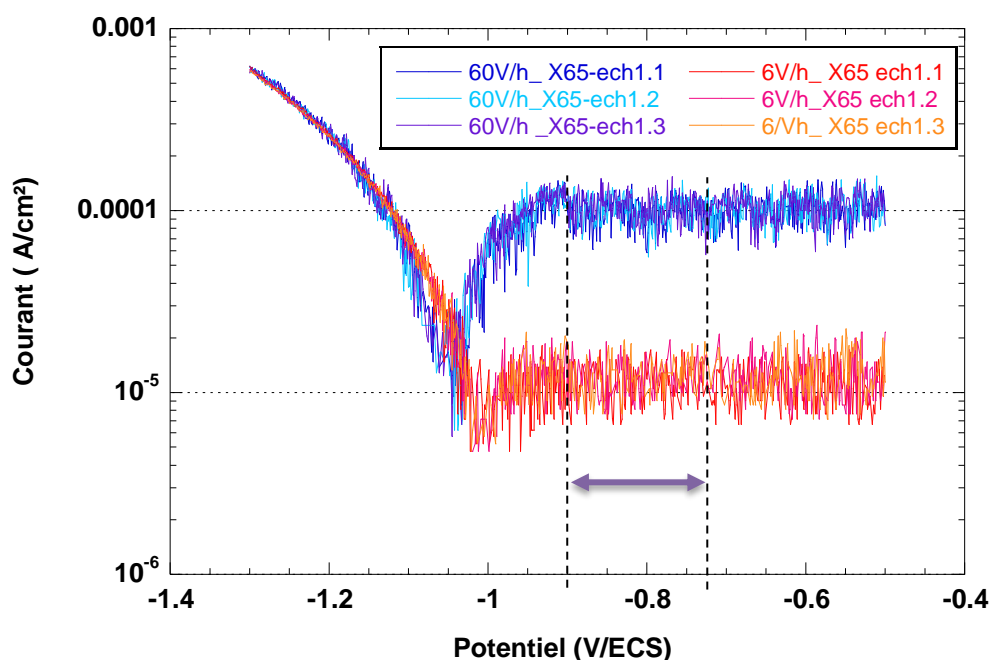


Figure 111 – Courbes de polarisation obtenues sur l'acier API 5L X65 en milieu CTD25

Les courbes à dominantes bleues sur la Figure 111 correspondent à une vitesse de balayage très rapide (60 V/h) et les courbes « rouges » ont été obtenues à 6 V/h. En se basant sur les travaux de Parkins [101] et Wendler-Kalsch [102], une plage de potentiel (représentée en pointillés sur les graphes) a été définie dans chaque milieu et pour chaque matériau

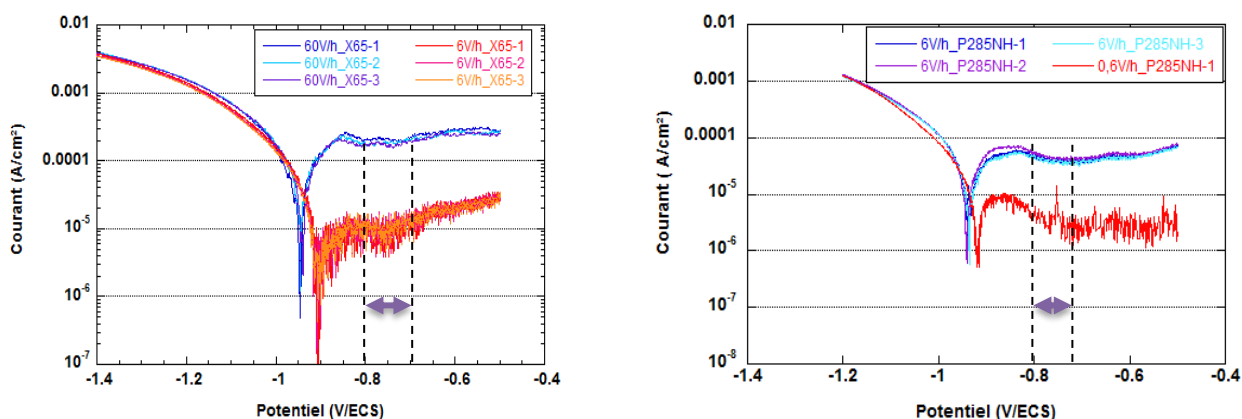


Figure 112 - Courbes de polarisation sur l'acier API X65 (à gauche) et P285NH (à droite) en milieu CTD90

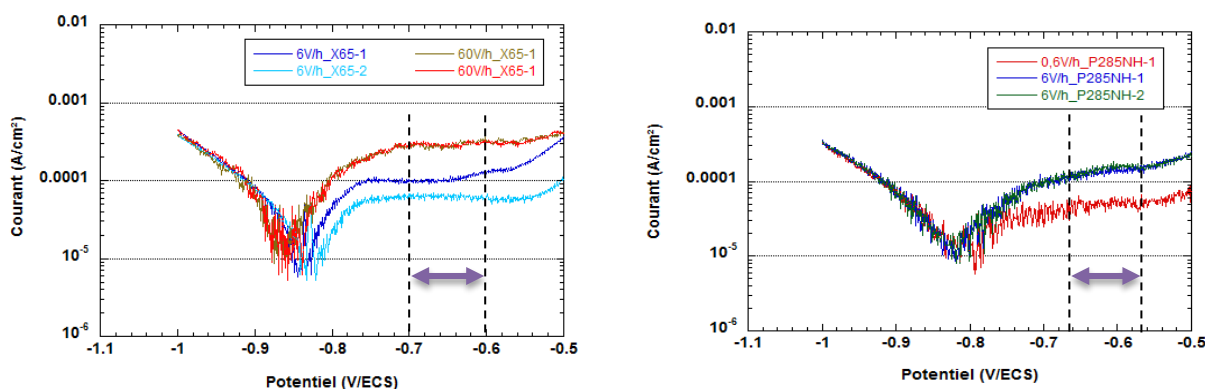


Figure 113 - Courbes de polarisation sur l'acier X65 (à gauche) et P285NH (à droite) en milieu LTD90

Pour chaque couple matériau/milieu, une gamme de potentiels à étudier a été définie. Ils sont présentés dans le Tableau 24. La connaissance de ces gammes de potentiels permet de mettre en œuvre des essais de CSC à potentiel imposé de manière à évaluer le risque de fissuration intergranulaire.

Tableau 24 – Gamme de potentiels considérés comme critiques vis-à-vis de la sensibilité à la fissuration intergranulaire (V/ECS)

Matériau/Milieu	CTD25	CTD90	LTD90
X65	-0,75 → -0,90	-0,70 → -0,80	-0,60 → -0,70
P285NH	-	-0,75 → -0,80	-0,55 → -0,65

V.B.2.2. Essais de traction lente à potentiel imposé

Les études réalisées en milieux carbonate-bicarbonate montrent que des vitesses de traction comprises entre $5.10^{-5}s^{-1}$ et $2.10^{-7}s^{-1}$ permettent de mettre en évidence un phénomène de fissuration, qui se développe assez rapidement [102]. Mais, pour étudier la fissuration des circuits de refroidissement fermés où la fissuration est un phénomène lent, certains essais de traction lente rapportés par Jonas et Mc Gehee [112] ont été pratiqués à des vitesses basses de $2.10^{-7}s^{-1}$ et ne semblent avoir produit que des fissurations limitées. Les milieux cimentaires étant considérés moins critiques vis-à-vis de la fissuration que les milieux carbonate-bicarbonate, les essais de traction lente ont été réalisés à une vitesse de $2.10^{-7}s^{-1}$.

Les éprouvettes de traction lente sont des éprouvettes de « type NACE » [113], cylindriques avec un fût de diamètre 6,35 mm selon le schéma de la Figure 114. Elles ont été prélevées dans les deux nuances d'acier référence (API 5L X65 et P285NH).

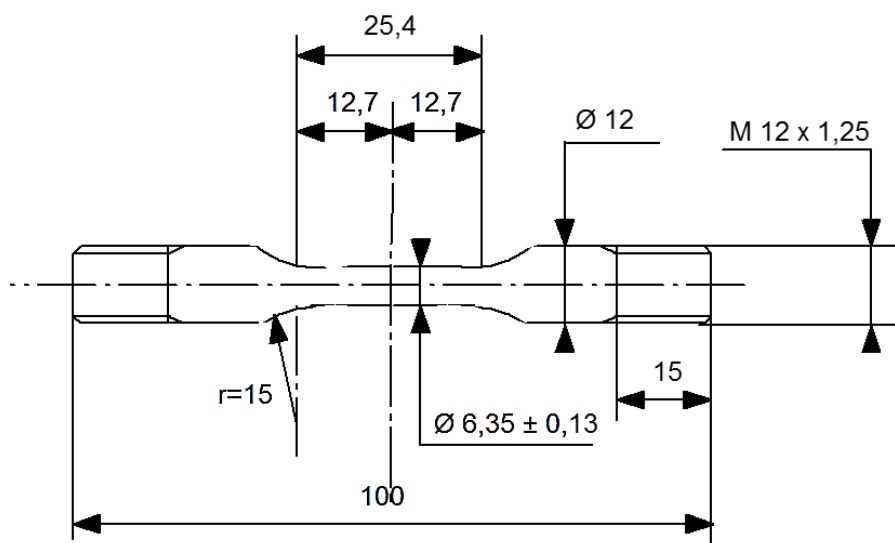


Figure 114 – Schéma d'usinage d'une éprouvette de traction type NACE standard [113]

Un récapitulatif de l'ensemble des résultats est donné dans le Tableau 25. Les résultats sont comparés à ceux obtenus en milieu inerte (dans une cellule rempli de glycérine pour une meilleure homogénéité de la température). D'un point de vue global, les résultats des essais de traction lente ont mis en évidence une très faible sensibilité des deux aciers de référence à la corrosion sous contrainte dans des conditions de milieux et de potentiels électrochimiques susceptibles d'être rencontrés dans le cadre du stockage géologique.

Tableau 25 – Récapitulatifs des résultats des essais de traction lente

Milieu	Réf.	Matériaux	Potentiel appliqué (mV/ECS)	A (%)	A_{CSC}/A_{AIR}	$R_{p0,2\%}$ (MPa)	R_m (MPa)
Air 25°C	Inerte 25	API 5L X65	-	22	-	515	580
CT25°C (solution 11) Déaéré	A	API 5L X65	-750	22	96%	530	558
	B		-800	22	96%	492	549
	C		-850	23	100%	480	544
	D		-900	18,3	80%	490	547
Glycérine 90°C	Inerte 90	API 5L X65	-	23	-	520	565
Glycérine 90°C	Inerte 90	P285NH	-	40	-	260	420
CT90°C (solution 12) Déaéré	E	API 5L X65	-750	19	83%	514	567
	F		-800	25	109%	526	576
	G		-725	23	100%	ND	ND
	H		-700	23	100%	510	570
	I		-750	22,5	98%	510	560
	1	P285NH	-750	35,5	89%	220	400
	2		-800	35,5	89%	220	405
LT90°C (solution 15) Déaéré	J	API 5L X65	-650	19,2	83%	508	545
	K		-600	17,5	76%	483	508
	L		-700	19	83%	524	582
	M		-675	19,5	85%	510	573
	3	P285NH	-600	36	90%	232	411
	4		-650	37,5	94%	228	414
	5		-550	24	60%	217	324

a) Milieu CTD25

A 25°C, seul l'acier API 5L X65 a été testé en raison de la phénoménologie du concept de stockage. Dans la gamme de potentiels où cet acier a été testé (entre -0,75V/ECS et -0,90V/ECS), une seule éprouvette, polarisée à -0,90V/ECS présente une réduction d'allongement non négligeable ($A_{CSC}/A_{AIR}=80\%$) mais surtout des fissures secondaires dans la zone très fortement déformée plastiquement. Des observations macrographiques des zones à forte déformation plastique sont présentées sur la Figure 115. Ces fissures secondaires sont très peu nombreuses et localisées au plus proche de la zone de rupture ce qui indique une amorce très tardive à un niveau de déformation extrêmement élevé.

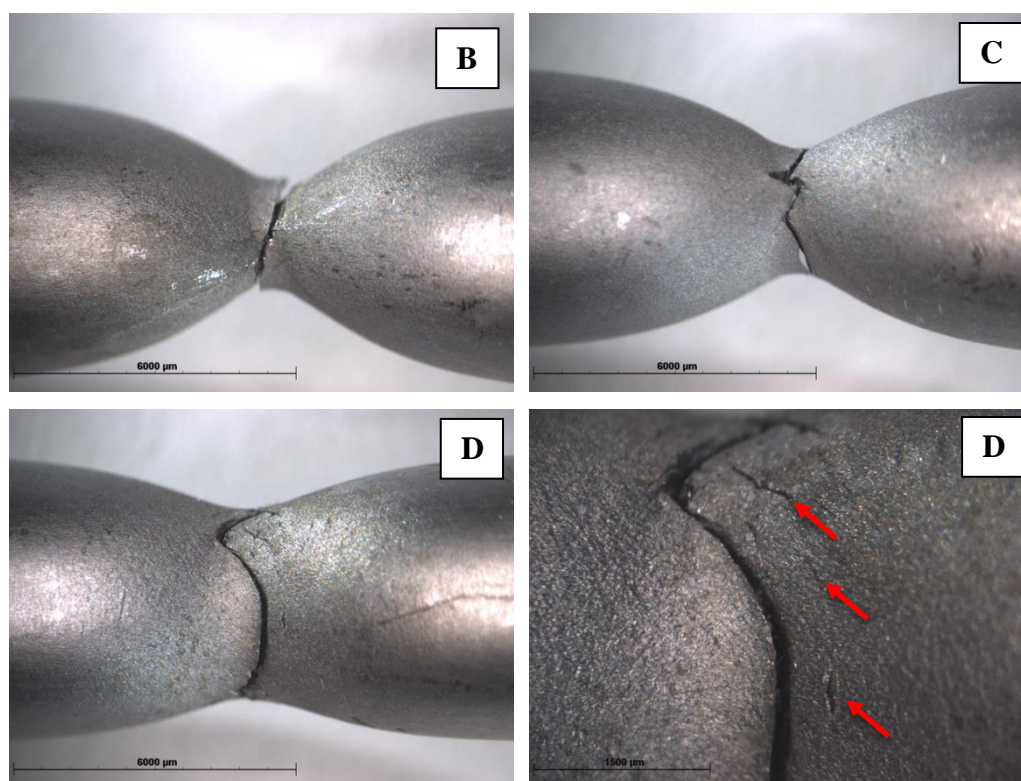


Figure 115 – Observations macrographiques des éprouvettes B, C (en haut) et D (en bas) testées en milieu CTD25

b) Milieu CTD90

En milieu CT à 90°C (solution n°12), les résultats obtenus pour l'acier API 5L X65 sont similaires à ceux obtenus à 25°C. Dans la gamme de potentiels étudiés, seul le test réalisé à -0,75V/ECS montre une très légère fissuration, également localisée à proximité de la zone de fracture (Figure 116). De très petites fissures sont apparues sur les éprouvettes polarisées à -0,75V/ECS et -0,725V/ECS. Cependant la striction reste très importante sur ces éprouvettes, synonyme d'une rupture plutôt ductile.

Par ailleurs, un essai de traction lente a été mené dans les mêmes conditions de milieu mais à une vitesse supérieure (10^{-6}s^{-1}). Il a permis de mettre en évidence l'importance de la vitesse de déformation sur la fissuration. A une vitesse de déformation de 10^{-6}s^{-1} , le temps d'exposition de l'éprouvette au milieu sous polarisation est trop court pour conduire à l'apparition de fissures secondaires alors qu'à la vitesse de 2.10^{-7}s^{-1} pour un potentiel appliqué identique quelques fissures fines ont été observées, localisées dans la zone de striction.

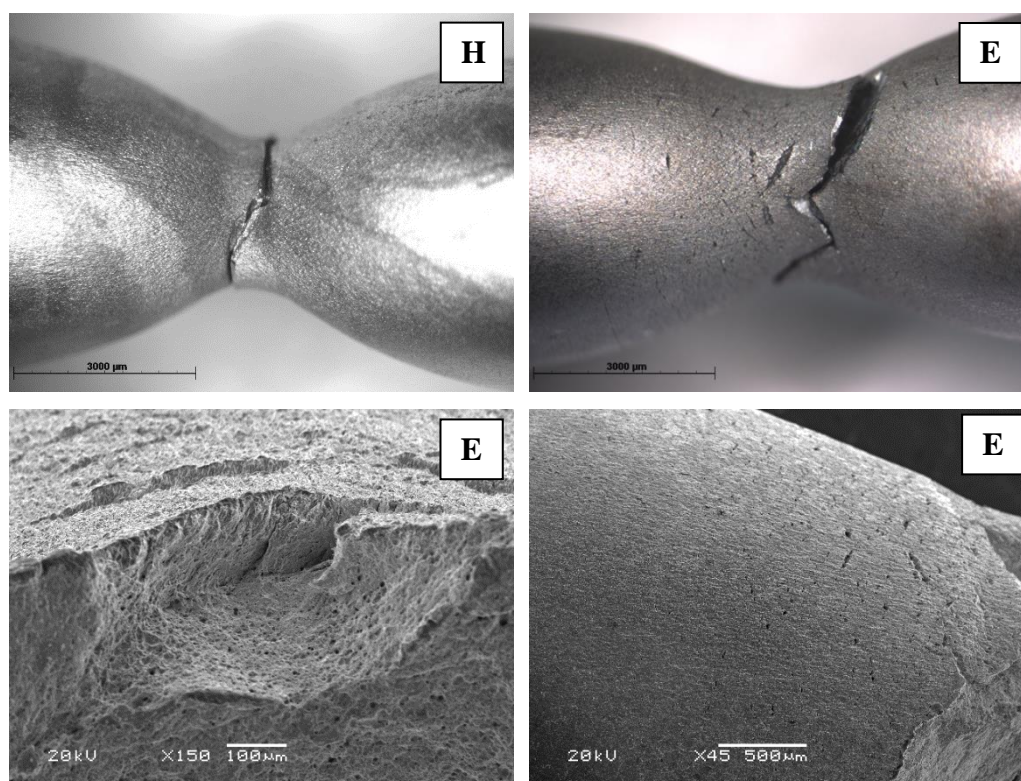


Figure 116 – Observations macrographiques des éprouvettes H et E (en haut) et MEB de l'éprouvette E (en bas) testées en milieu CTD90

En ce qui concerne l'acier P285NH, aucune fissuration secondaire n'a été observée sur les deux éprouvettes polarisées à $-0,75$ et $-0,80$ V/ECS. Une légère réduction de l'allongement a été mise en évidence mais les observations macrographiques (Figure 117) des éprouvettes montrent un effet plus prononcé de la corrosion par rapport aux observations réalisées sur l'acier X65, la striction étant également élevée.

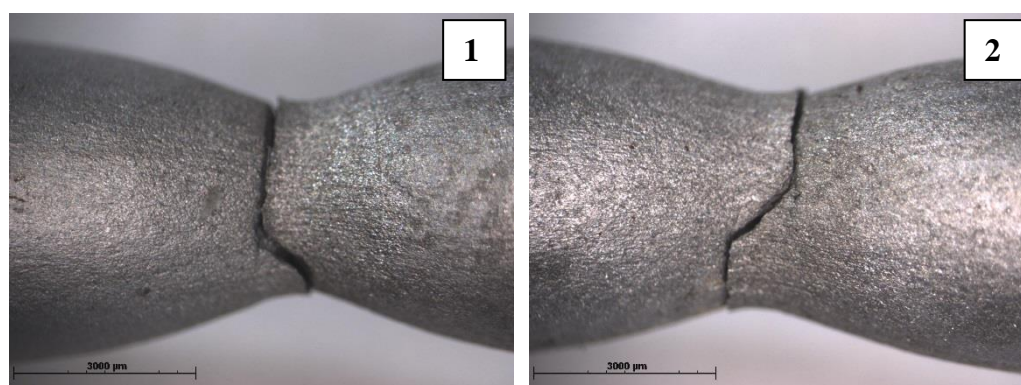


Figure 117 - Observations macrographiques des éprouvettes 1 et 2 (P285NH) testées en milieu CTD90

c) Milieu LTD90

Les essais réalisés dans le milieu LT à 90°C ont mis en évidence une sévérité plus élevée de ces conditions vis-à-vis de la sensibilité à la fissuration (et à la corrosion). Les quatre éprouvettes en acier X65 testées dans une gamme de potentiels compris entre -0,6 et -0,7V/ECS présentent des rapports d'allongement (A_{CSC}/A_{AIR}) de l'ordre de 80% avec des origines différentes. Pour des potentiels appliqués de -0,60V/ECS et -0,65V/ECS, les éprouvettes sont apparues corrodées (Figure 118), la réduction de section de l'éprouvette engendrant ainsi une rupture prématurée et donc un allongement plus faible (constat plus marqué à -0,60V/ECS). L'éprouvette testée à -0,70V/ECS présente de nombreuses fissures dans la zone de striction mais la localisation de ces fissures est nettement plus étendue de part et d'autre de la rupture que pour les éprouvettes en milieu CT. Le potentiel de -0,675V/ECS semble être un niveau intermédiaire pour lequel des fissurations plus fines qu'à -0,70V/ECS ont été observées mais où la corrosion semble plus prononcée.

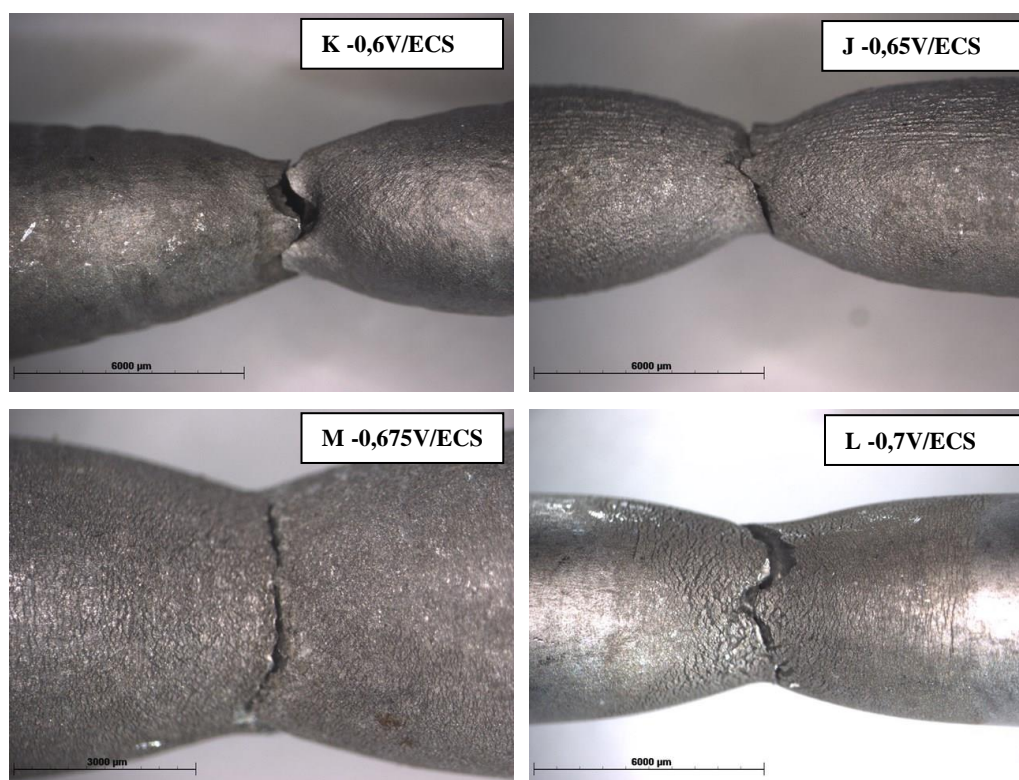


Figure 118 - Observations macrographiques des éprouvettes en acier X65 testées en milieu LTD90

Dans ces mêmes conditions de milieu et de températures, les éprouvettes en acier P285NH testées à deux niveaux de polarisation (-0,6 et -0,65V/ECS) ne présentent aucune fissure secondaire (Figure 119), la corrosion étant également plus marquée que pour les éprouvettes testées en milieu CT.

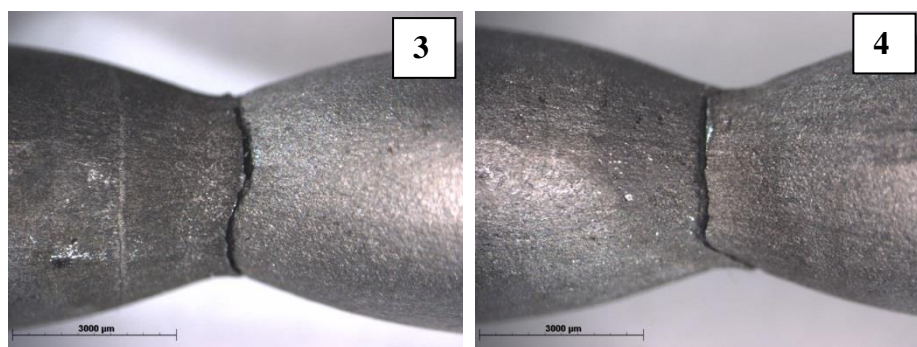


Figure 119 – Observations macrographiques des éprouvettes 3 et 4 en acier P285NH testées en milieu LTD90

V.B.2.3. Etude de la propagation de fissure à potentiel imposé

Le but de ces essais était de compléter les essais de traction lente par des essais de propagation de fissures de longue durée, en raison de la lenteur possible des phénomènes de fissuration en milieux cimentaires, qui pourraient ne pas avoir le temps de produire des dommages observables sur des éprouvettes de traction lente, dont la durée d'exposition ne dépasse pas 400 heures.

Ces essais ont été réalisés à l'aide d'éprouvettes de la mécanique de la rupture de type CT8 pour la nuance X65 et CT10 (Figure 22 du chapitre II) pour l'acier P285NH (prélèvement des plus grandes éprouvettes qu'il soit possible dans la matière disponible). Sur toutes les éprouvettes, le plan de fissure était radial et la direction de propagation orientée vers l'axe de la virole.

Les essais ont été réalisés dans des cellules individuelles équipées d'un dispositif de mise en contrainte par un anneau dynamométrique extérieur à la cellule de corrosion. Compte tenu de la taille des éprouvettes et des résultats des études antérieures, le facteur d'intensité de contrainte initialement appliqué était de $25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

Le suivi électrique de la propagation des fissures (détaillé dans le chapitre III) a été mis en œuvre afin de détecter une éventuelle propagation de la fissure de fatigue sans arrêter l'essai mais également afin de tester successivement différents potentiels sur la même éprouvette.

La durée des essais a été variable du fait d'une part des aléas expérimentaux (fuite de solution, problème de suivi), et d'autre part de l'absence de propagation après variations de différents paramètres (niveaux de contrainte et potentiels appliqués).

En raison de la longue durée des essais, entre 4000 et 8000 heures (11 mois), seuls les résultats concernant le milieu CTD90 sont disponibles à ce jour. Ils sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26 – Récapitulatif des résultats des essais de propagation de fissures à potentiels imposés

Matériaux	Réf. Éprouvette	Facteur d'intensité de contrainte initial (MPavm) et évolution	Potentiel initial (V/ECS) et évolution	Durée essais (heures)	Résistance initiale (ohms)	ΔP (prof. en μm)	Résistance finale (ohms)
API 5L X65	W	25 \rightarrow 45	-0,75 \rightarrow -0,70	7150	14,4	21	16,5
	Y		-0,75 \rightarrow -0,70	7150	15,6	-17	17,5
P285NH	B	25 \rightarrow 45	-0,75 \rightarrow -0,70	8376	45	-4	49,7
	E		-0,75 \rightarrow -0,70	2060	50	Arrêté car fuite de solution, pas de propagation (3 mois)	
	F		-0,75 \rightarrow -0,70	4368	32	31	38,2

Au vu des premiers résultats présentés dans le tableau ci-dessus, une absence totale de propagation de fissures a été mise en évidence en milieu CT à 90°C dans une gamme de potentiels susceptibles d'être critiques vis-à-vis de la corrosion sous contrainte (même gamme appliquée que pour les essais de traction lente). Le suivi électrique du comportement de la fissure de fatigue a permis un monitoring ponctuel de la propagation tout au long des essais. De manière à s'affranchir de la résistance initiale propre à chaque éprouvette et à la profondeur de la fissure de fatigue, un suivi du ratio R_{init}/R a été effectué, où R_{init} correspond à la résistance en début d'essai après avoir appliqué la contrainte et R la résistance mesurée ponctuellement. Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur la figure 120.

Les ratios calculés pour chaque éprouvette sont compris entre 85% et 100% ce qui témoigne d'une très faible variation de la résistance électrique au cours des essais malgré des variations de potentiels (autour du potentiel critique) et une légère augmentation du facteur d'intensité de contrainte.

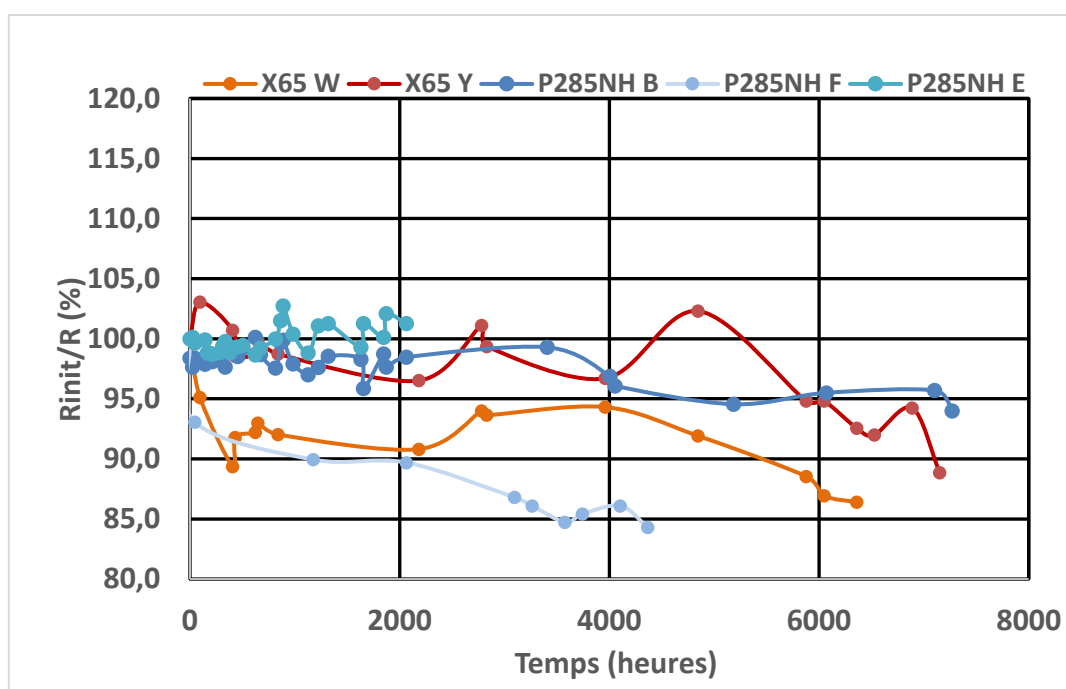


Figure 120 – Evolution du rapport de la résistance électrique initiale à la résistance mesurée en cours d'essai des éprouvettes testées en milieu CTD90

Après essais et nettoyage (décapage à l'acide chlorhydrique inhibé) les éprouvettes ont été observées au microscope électronique à balayage, quelques observations étant présentées sur la figure 121.

Les variations de résistances entre l'état initial et l'état final peuvent s'expliquer par la corrosion subie par les éprouvettes dans ces essais longue durée. La résistance électrique de l'éprouvette est fonction de la section résiduelle de celle-ci. Ainsi toute corrosion du front de fissure peut entraîner une légère augmentation de la résistance électrique.

L'absence de propagation a été dans un premier temps évaluée par des mesures géométriques des fissures avant et après essais. Bien que la précision de la mesure initiale soit une faiblesse du calcul (définition compliquée de l'extrémité de la fissure sur une surface polie), l'absence de propagation peut être corroborée par la forme du fond de fissure. Ainsi sur la Figure 121, la fissure de fatigue des éprouvettes B et F apparaît très ouverte sans fissures ramifiées témoignant d'une propagation éventuelle. La différence de morphologie de fissure entre les échantillons en acier API 5L X65 et P285NH s'explique par un facteur final d'intensité de contrainte équivalent sur deux matériaux dont les propriétés mécaniques sont assez différentes (résistance mécanique inférieure pour la nuance P285NH, cf. Tableau 5 et Tableau 8 du chapitre II).

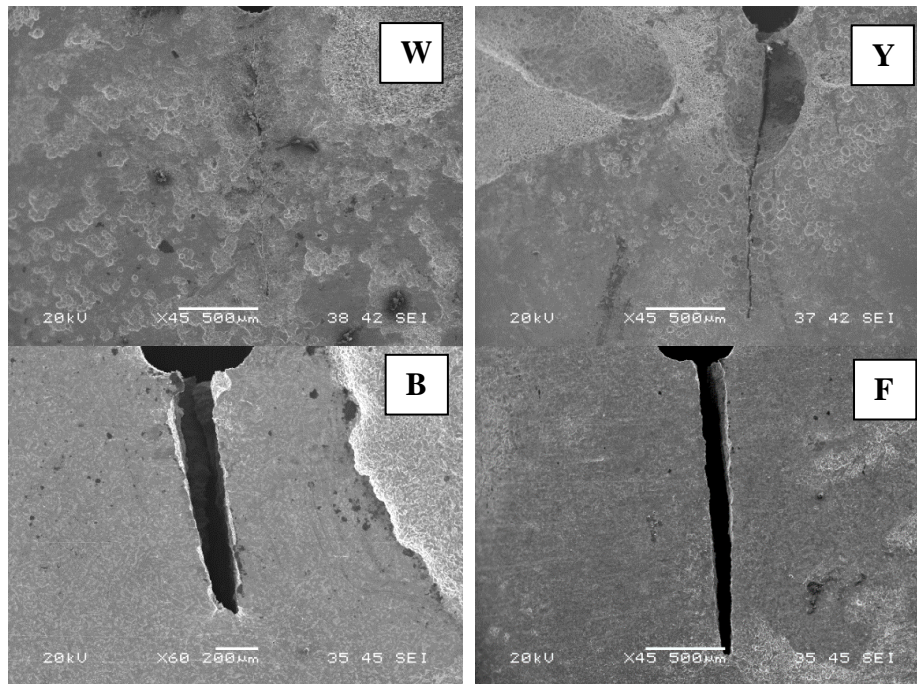


Figure 121 – Observations au MEB des éprouvettes de la mécanique de la rupture après essais en milieu CTD90

Les essais en milieu CT à 25°C et LT à 90°C sont en cours de réalisation (début des tests fin 2018). Ces essais font partie d'un programme d'essais toujours en cours au moment de la rédaction de ce manuscrit et dont la fin est prévue en 2020.

V.B.2.4. Essais d'amorçage - Immersion longue durée

a) Protocole expérimental et matrice d'essais

Pour se développer, les fissures intergranulaires doivent trouver un chemin favorable parmi des joints de grains de différentes énergies. Les éprouvettes entaillées, favorables à l'amorçage du fait de la triaxialité des contraintes dans la zone d'entaille, peuvent donc poser problème sur certaines microstructures « grossières » du fait du faible nombre de joints de grains dans la zone fortement contrainte. Ainsi deux types d'éprouvettes de traction, lisses (TL) et entaillées (TE), ont été mises en œuvre avec des niveaux de contraintes appliquées de 80% et 100% et de la limite d'élasticité. Des éprouvettes lisses ont également été contraintes à un niveau de déformation plastique élevé (environ 5%). Compte tenu de l'expérience des essais à plus bas pH (argilite du COx) et afin de pouvoir effectuer un comparatif du comportement des différents aciers testés, il n'a pas été tenu compte du facteur de concentration de contraintes par l'effet d'entaille. Le maintien de la contrainte pendant toute la durée des essais a été réalisé au moyen

de montages à ressort en acier inoxydable identiques à ceux décrits dans le chapitre II (essais d'amorçage dans le Cox). Par ailleurs des éprouvettes de flexion 4 points (F4P) soumises à une sollicitation « nominale » de 120 % Rp0,2 ont également été testées. Les nuances d'acier de référence ont été étudiées au niveau du métal de base (MB) et de leurs soudures respectives (longitudinale pour le tube en acier API 5L X65, orbitale pour la maquette en acier P285NH). Une matrice d'essais a ainsi été réalisée, elle est présentée dans le Tableau 27. Cette matrice a été mise en œuvre dans 3 conditions de milieux attendues dans le cadre du stockage géologique (compositions données dans le Tableau 23)

- Milieu Court Terme (solution n°12) à 90°C avec aération continue : CTA90
- Milieu Long Terme (solution n°15) à 90°C avec aération continue : LTA90
- Milieu Long Terme (solution n°15) à 90°C en conditions anoxiques : LTD90.

En raison du nombre d'éprouvettes testées, trois enceintes en verre d'une capacité unitaire de 60 litres ont été utilisées pour chaque milieu, soit 9 enceintes au total. Les soudures des aciers de référence ont été étudiées à partir d'éprouvettes dont la zone utile était centrée d'une part sur le cœur de la soudure (métal fondu), et d'autre part sur la zone affectée thermiquement (ZAT).

Tableau 27 – Matrice des essais de longue durée d'amorçage de fissures

Matériau	Eprouvette entaillée			Eprouvette lisse			Flexion 4 points 120% Rp0,2
	80% Rp0,2	Rp0,2	120% Rp0,2	80% Rp0,2	Rp0,2	5% déformation	
X65 Métal de base	2 2 enrobées	2	2 2 enrobées	2 2 enrobées	2	2 2 enrobées	2
X65 Métal fondu	2 2 enrobées	2	2 2 enrobées				
X65 Métal fondu + ZAT				2 2 enrobées	2	2 2 enrobées	2
P285NH Métal de base	2	2	2	2	2	2	2
P285NH Métal fondu	2		2				
P285NH Métal fondu + ZAT				2	2	2	

L'orientation de toutes les éprouvettes a été choisie de manière à se rapprocher des conditions d'orientation des sollicitations mécaniques des composants et par rapport à la microstructure des matériaux, en particulier pour les éprouvettes contenant tout ou partie d'une zone soudée. Un schéma des plans de prélèvement des éprouvettes est donné sur la figure 122.

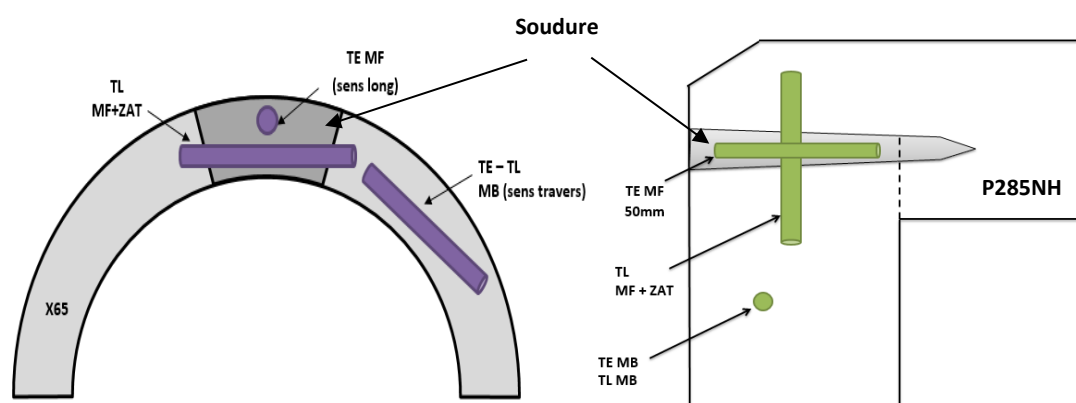


Figure 122 – Schématisation des zones de prélèvements des éprouvettes de traction entaillées (TE) et lisses (TL) dans le métal de base (MB) et le métal fondu (MF) des deux aciers références (API 5L X65 et P285NH)

La matrice d'essai fait état d'éprouvettes enrobées de coulis cimentaire (MREA). Ces éprouvettes ont été mises en œuvre selon le protocole suivant :

- Mise en contrainte dans un montage à ressort
- Injection de coulis cimentaire dans un moule entourant l'éprouvette
- Mise en cure du montage ainsi constitué dans un bac contenant de l'eau du réseau pendant une période de 2 mois.

La durée des essais a été fixée à 8000 heures soit 11 mois, durée identique à celle des essais d'amorçage en milieu argilite (cf. §II.C).

b) Résultats en milieu CTA90

Dans ces conditions de solution, température et aération, le pH de la solution évolue rapidement de 11 à 10 pendant le premier mois d'essai et reste constant jusqu'au terme des 8000 heures d'immersion. Le fait marquant de ces conditions de tests est la formation de produits de corrosion très volumineux (présentés dans le paragraphe IV) qui ont conduit à une corrosion sous dépôts pouvant être très marquée ($V_{\text{corr}} > 1\text{mm/an}$ localement). Ces produits de corrosion se sont développés à la surface de la plupart des éprouvettes comme en témoignent les échantillons testés en flexion 4 points présentés sur la figure 123.

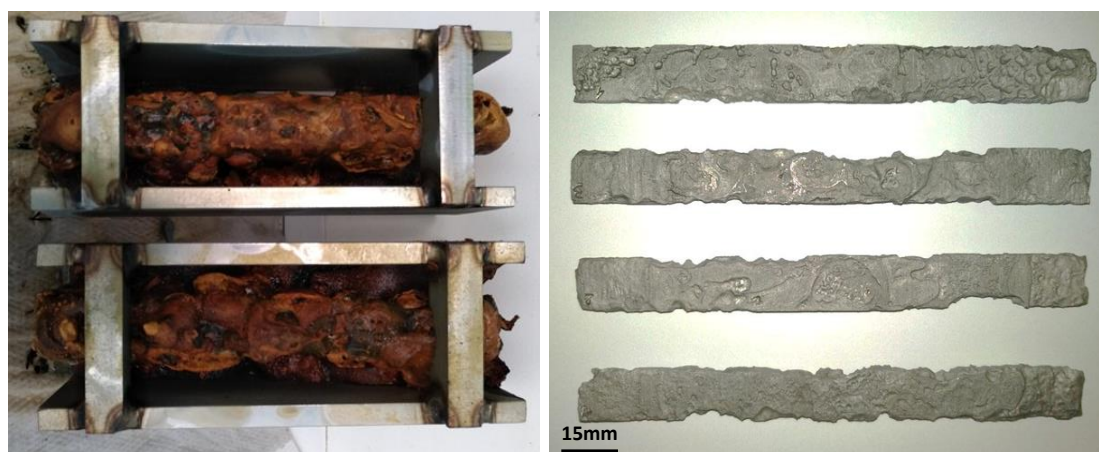


Figure 123 – Echantillons de F4P en acier X65 avant décapage (à gauche) et après décapage (à droite) testés en milieu CTA90

La corrosion très importante des éprouvettes de flexion n'a pas permis de mettre en évidence de fissuration quel que soit l'acier testé. De plus, le montage de F4P étant un système à déplacement imposé, la corrosion des échantillons et par conséquent la diminution de la section en contrainte a entraîné une relaxation des efforts au cours de l'essai. Enfin, dans l'hypothèse

qu'une amorce de fissure ait pu se produire, il est apparu impossible de l'observer du fait de l'importance de la corrosion.

En ce qui concerne les éprouvettes de traction en acier API 5L X65, 5 éprouvettes (sur 42 testées) ont rompu en cours d'essai. Il s'agit des échantillons suivants :

- Une éprouvette entaillée et une éprouvette lisse (avec polissage électrolytique), issues du métal de base, chargées à 80% de la limite d'élasticité, très corrodées : l'endommagement très important a provoqué la rupture des éprouvettes.
- Deux éprouvettes lisses sous déformation plastique imposée (5%). Les ruptures sont ductiles liées à un effort mécanique trop important et difficilement maîtrisable. En effet si l'on se réfère à la courbe de traction présentée sur la figure 124, 5% de déformation plastique correspond à une contrainte très proche de la résistance à la rupture du matériau, ainsi une légère variation de la force appliquée peut entraîner le fluage de l'éprouvette. Ce niveau de contrainte est semble-t-il trop élevé pour pouvoir en tirer des enseignements. Cependant deux autres éprouvettes chargées de manière identique mais immergées dans le coulis cimentaire n'ont pas rompu et ne présentent aucun dommage.
- Une éprouvette lisse prélevée perpendiculairement à la soudure et chargée à 80% de la limite d'élasticité. La corrosion, très importante ici également, semble être responsable de la rupture.

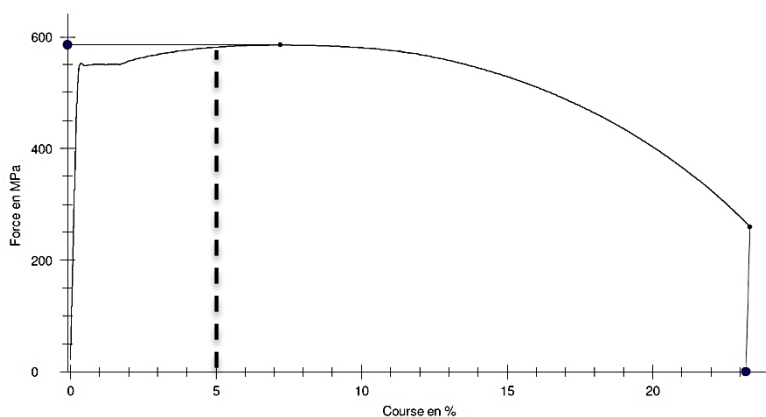


Figure 124 – Courbe de traction de l'acier API 5L X65 (métal de base) indiquant les 5% de déformation plastique imposée

Les différents examens réalisés n'ont pas permis de mettre en évidence un amorçage de fissures. Les éprouvettes sont pour la plupart corrodées même s'il existe de grandes différences d'endommagement entre éprouvettes du même type. Un exemple de cette disparité est présenté sur la Figure 125, les éprouvettes ont été testées dans des conditions identiques de chargement (80% de la limite d'élasticité) et côte-à-côte dans l'enceinte d'essai. La première a été

extrêmement corrodée et a fini par rompre alors que la seconde ne présente quasiment aucun dommage (corrosion au niveau du congé).

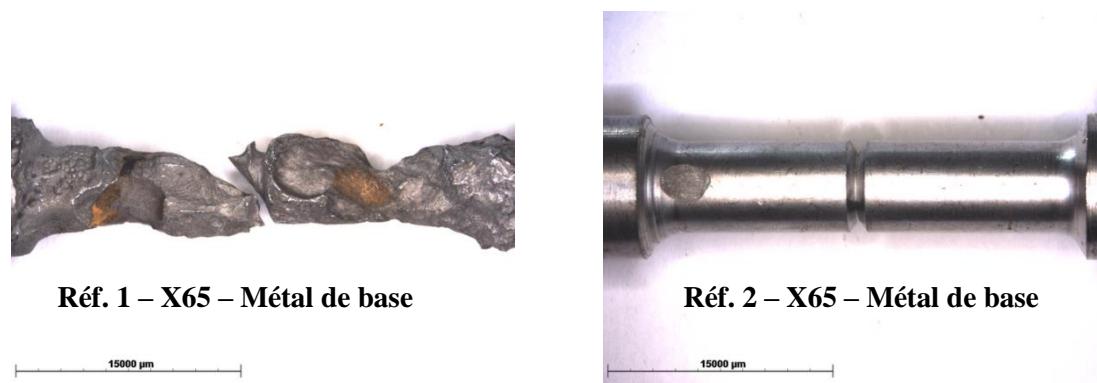


Figure 125 - Macrographies des éprouvettes 1 et 2 en acier API 5L X65 (80% Rp0,2)

Les éprouvettes enrobées de MREA n'ont pas subi de dommage particulier que ce soit du point de vue de la corrosion ou de la fissuration.

Pour ce qui est de l'acier P285NH, une seule rupture d'éprouvette (sur 20 testées) a été constatée. Il s'agit d'un échantillon (éprouvette entaillée) issu de la soudure circumférentielle au faisceau d'électron chargé à 120% de la limite élastique. La corrosion semble ici aussi responsable de la rupture (Figure 126).



Figure 126 - Macrographie de l'éprouvette PF3 en acier P285NH

Aucune amorce de fissure n'a été décelée dans ce milieu d'essai (CTA à 90°C). Les éprouvettes issues de la maquette en acier P285NH sont globalement moins corrodées que celles en acier API 5L X65 ce qui vient confirmer les différences observées du point de vue des vitesses de corrosion.

c) Résultats en milieu LTA90

Le pH mesuré dans les enceintes en milieu LTA90 tend à diminuer au cours du temps. Il est compris entre 8 et 9,5 après 8000 heures d'immersion. Lors du démantèlement des différentes enceintes d'essais dans ce milieu des produits de corrosion très importants en volume ont été observés, de manière sensiblement similaire à ce qui avait été observé en milieu CTA90.

Les éprouvettes de F4P se sont également recouvertes de produits de corrosion « flocculants » de manière analogue à ce qui s'est produit en milieu CTA90. Il est à noter que la position des échantillons semble jouer un rôle particulier dans le développement de ce type de corrosion lié en partie au dépôt de particules en suspension dans la solution. La corrosion sous ces dépôts s'est avérée très importante dans ce milieu également. Des macrographies des éprouvettes après décapage sont données sur la Figure 127. Par ailleurs aucune fissure n'a été détectée sur ces échantillons. Les deux échantillons en acier P285NH, présents dans l'enceinte n°3, ont été extrêmement corrodés. La position horizontale des étriers de flexion quatre points avec la face en tension de l'échantillon dirigée vers le haut est sans doute une des raisons de cet endommagement, la surface plane de l'éprouvette pouvant se recouvrir facilement de particules en suspension.

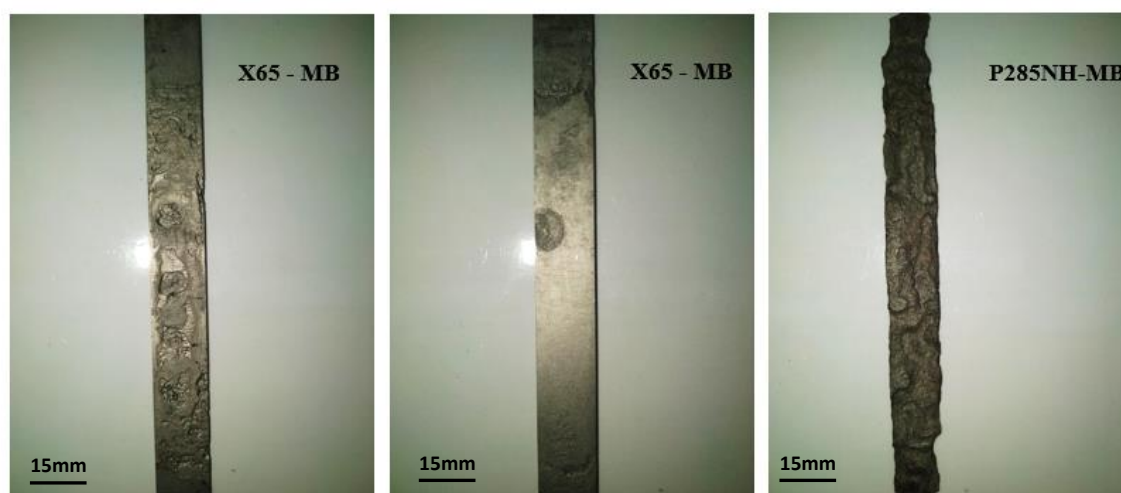


Figure 127 – Eprouvettes de F4P après décapage en milieu LTA90

Concernant l'acier API 5L X65, 12 ruptures d'éprouvettes (sur 42 testées) ont été constatées après 8000 heures d'immersion dans le milieu LTA90 (Tableau 28).

D'un point de vue global, le dénominateur commun à toutes ces ruptures semble être la corrosion. Toutes les éprouvettes rompues laissent entrevoir soit une corrosion très importante entraînant une réduction de section et ainsi la rupture mécanique, soit une striction assez importante due à un effort mécanique trop important (cas des éprouvettes chargées à une déformation plastique de 5%).

Des observations macrographiques et MEB d'éprouvettes ayant rompu à un niveau de chargement à 80% de la limite d'élasticité sont présentées sur la Figure 129. L'éprouvette P est une éprouvette lisse issue du métal de base enrobée de MREA pour laquelle une corrosion importante du fût a été observée, avec présence de cratères plus ou moins profonds. L'observation MEB a mis en évidence une rupture ductile avec pour cause principale la réduction drastique de la section entraînant une rupture mécanique de l'échantillon. Des microfissures sont apparues à proximité de la zone de rupture (en rouge sur la Figure 129) à première vue superficielles, selon les images MEB. Il s'agit du seul échantillon avec enrobage de coulis cimentaire qui a rompu, vraisemblablement en raison d'un défaut dans l'injection du coulis ayant causé des cavités au voisinage de l'éprouvette (enrobage désagrégé à la fin de l'essai comme le montre la Figure 128).



Figure 128 – Enrobage désagrégé en fin d'essai (à gauche) et sain (à droite)

Concernant l'éprouvette W (Figure 129), malgré un niveau de chargement relativement faible (80% $R_{p0,2}$), la corrosion, importante localement, du fût de l'éprouvette a entraîné une élévation de la contrainte de la contrainte responsable de la rupture ductile de l'échantillon.

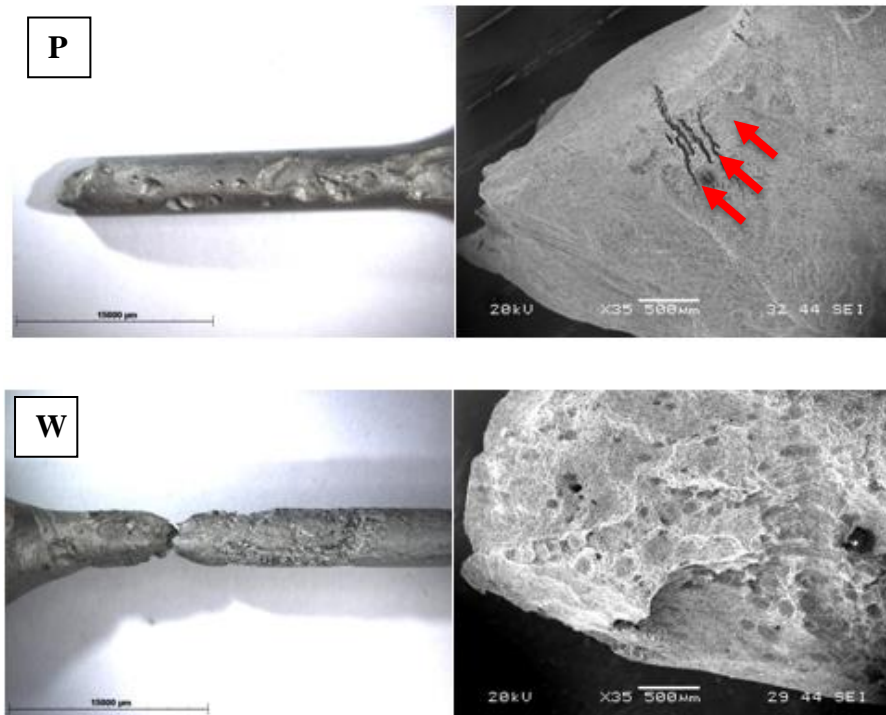


Figure 129 – Macrographies et observations MEB d'éprouvettes en API 5L X65 rompues (repère P en haut, et W en bas, chargement à 80% de la limite d'élasticité)

D'un point de vue global, aucun phénomène de fissuration n'a été mis en évidence. Dans tous les cas observés, la corrosion est le processus d'endommagement principal responsable des ruptures d'éprouvettes quel que soit le niveau de chargement mécanique.

Tableau 28 – Bilan des éprouvettes en acier API 5L X65 rompues après 8000h d'immersion en milieu LTA à 90°C

Zone de prélèvement	Type d'éprouvette (référence)	Charge appliquée	Enrobage MREA	Observations
Métal de base	Entaillée (18)	1,2 Rp _{0,2}	Non	Eprouvette très corrodée, faciès très endommagé
Métal de base	Lisse (P)	0,8 Rp _{0,2}	Oui	Corrosion généralisée + crevasses Défaut d'enrobage possible (enrobage désagrégé, figure 128)
Métal de base	Lisse (2 éprouvettes, S et T)	5% déformation plastique	Non	S : corrosion très importante, faible striction T : rupture ductile
Métal de base	Lisse + polissage électrolytique (W)	0,8 Rp _{0,2}	Non	W : rupture ductile + corrosion importante
Métal de base	Lisse + polissage électrolytique (X)	5% déformation plastique	Non	X : corrosion importante, faible striction
Soudure	Entaillée (F15)	Rp _{0,2}	Non	Corrosion très importante
Soudure	Entaillée (F17)	1,2 Rp _{0,2}	Non	Corrosion très importante, indentations dans la zone de striction
ZAT	Lisse (2 éprouvettes, Z11 et Z12)	0,8 Rp _{0,2}	Non	Corrosion très importante
ZAT	Lisse (Z16)	Rp _{0,2}	Non	Corrosion très importante
ZAT	Lisse (Z17)	5% déformation plastique	Non	Corrosion importante, rupture ductile

Pour ce qui est de l'acier P285NH, seulement 4 éprouvettes (sur 20 testées) ont rompu durant l'essai. Une macrographie de ces éprouvettes est donnée sur la Figure 130. Les ruptures sont ici aussi liées à une corrosion (parfois localisée) très importante.

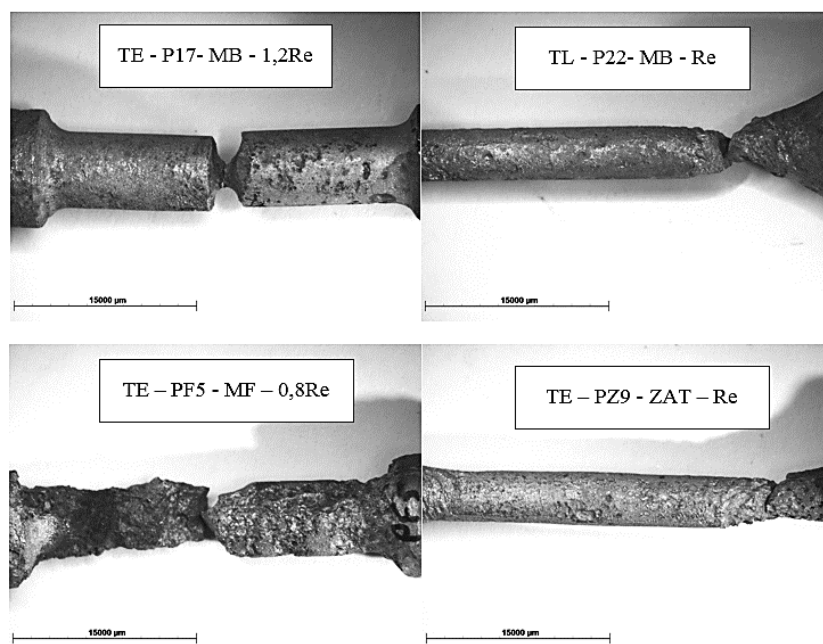


Figure 130 - Macrographies des éprouvettes rompues en acier P285NH

Pour l'ensemble des éprouvettes non rompues, des observations ont été effectuées de manière à mettre en évidence d'éventuelles amorces de fissures, au moyen de coupes métallographiques si le doute subsistait. Les différentes analyses réalisées n'ont pas permis de constater la présence de fissures que ce soit en fond d'entaille ou en surface de fût.

d) Résultats en milieu LTD90

En conditions anoxiques, le pH mesuré diminue rapidement dans les enceintes 1 et 2 (3 semaines environ) pour se stabiliser à une valeur proche de 10 jusqu'à la fin de l'essai. Pour le réacteur n°3, la valeur finale est la même mais le temps nécessaire pour l'atteindre est plus long, de l'ordre de 4 mois environ. Le démantèlement des différentes enceintes d'essai en milieu LT désaéré à 90°C a permis de constater que les produits de corrosion étaient nettement moins volumineux que dans les 2 milieux précédents.

En ce qui concerne les éprouvettes de F4P, les éprouvettes sont apparues très peu corrodées et les observations après décapage (figure 131) n'ont pas permis de déceler la moindre amorce de fissuration.

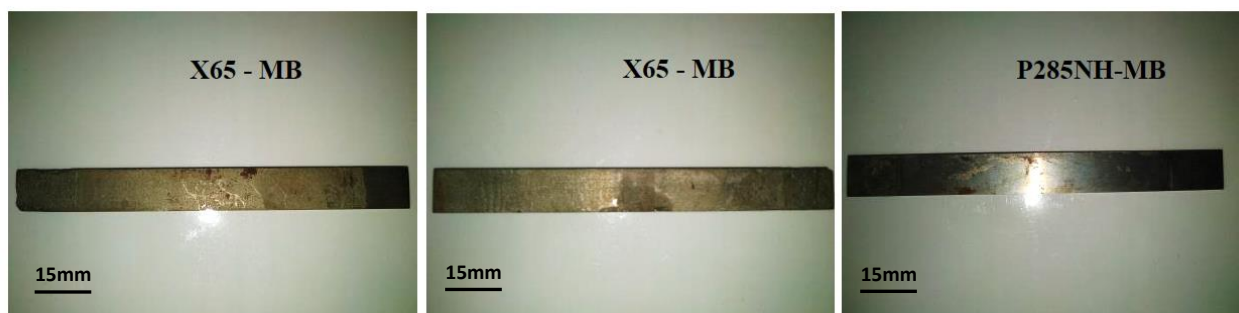


Figure 131 - Eprouvettes de F4P en milieu LDT à 90°C après décapage

Sur les 42 éprouvettes testées en acier X65, seules quatre d'entre elles ont rompu durant les 8000 heures de test. Toutes ont subi un chargement mécanique à hauteur de 5% de déformation plastique, et les observations macrographiques laissent entrevoir une striction importante résultant d'une rupture ductile des éprouvettes. Une des éprouvettes (repère P22 sur la figure 132) a subi une corrosion localisée importante mais elle présente également un faciès de rupture totalement ductile.

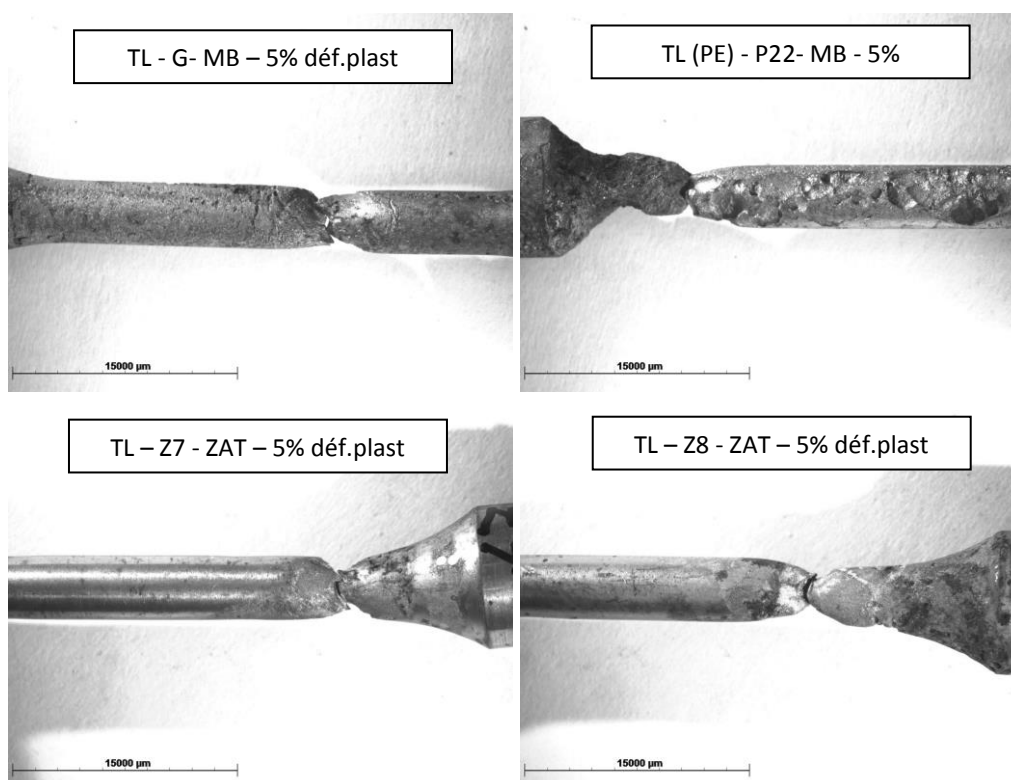


Figure 132 – Macrographies des éprouvettes rompues en acier X65 en milieu LTD90

En ce qui concerne l'acier P285NH, aucune rupture d'éprouvette n'a été constatée, très peu de corrosion est visible à la surface des échantillons. Ce constat est également en accord avec les très faibles vitesses de corrosion mesurées sur les coupons immergés.

La présence éventuelle de fissures a été vérifiée au moyen de différentes observations (macrographies, MEB, coupes métallographiques si besoin). Une seule éprouvette (acier API 5L X65, lisse) enrobée de coulis cimentaire présente des microfissures, une coupe métallographique a permis d'en évaluer la profondeur (Figure 133 et Figure 134). Ces microfissures sont peu profondes, entre 20 et 50µm et plutôt dormantes ou émoussées.

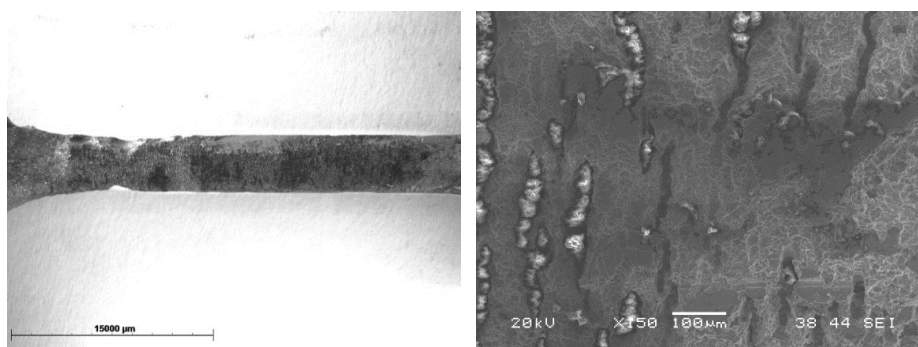


Figure 133 - Observation de l'éprouvette J en acier X65 (5% de déformation plastique, enrobage de coulis cimentaire)

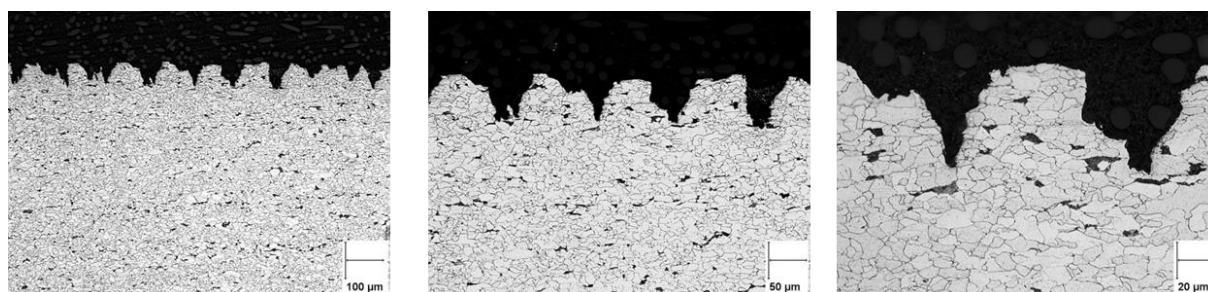


Figure 134 - Coupe métallographique après attaque Nital de l'éprouvette J en acier X65 (5% de déformation plastique, enrobage de coulis cimentaire)

D'après ces derniers résultats expérimentaux, les aciers de référence ne sont pas apparus sensibles à la fissuration en milieu LTD90. La fissuration intergranulaire, dont le risque était envisageable compte tenu de la littérature, n'a pas été mise en évidence. Seule une corrosion préférentielle des zones plastifiées (5% de déformation plastique) a été observée et semble responsable des ruptures dénombrées.

V.C. Synthèse

Du fait de l'évolution ces dernières années du concept du stockage géologique multi-barrières, un nouveau projet a vu le jour en 2015, avec pour objectif l'évaluation des risques de corrosion sous contrainte des aciers du chemisage et du conteneur dans la nouvelle conception des alvéoles de stockage des déchets radioactifs, qui comprend l'injection, entre l'argilite et le chemisage, d'un matériau de remplissage composé de ciment et de bentonite devant imposer à l'eau en équilibre avec lui un pH compris entre 10 et 11 à 25 °C.

La littérature a montré que les risques de fissuration intergranulaire sous contrainte sont souvent maximaux dans une gamme étroite de potentiel. Dans le cas du stockage des déchets, des transitoires de potentiels électrochimiques sont attendus du fait des différents états d'aération du système : initialement aéré, puis progressivement désaéré (diminution du potentiel de corrosion), et éventuellement ré-aéré en cas d'ouverture de l'alvéole. Ainsi une étude électrochimique a été réalisée afin de définir le plus finement possible la gamme de potentiels la plus critique vis-à-vis de la corrosion intergranulaire, en utilisant l'approche de Parkins au travers de tracés de courbes de polarisation à différentes vitesses de balayage.

Les gammes de potentiels ainsi définies par matériaux respectifs, ont été appliquées lors d'essais de traction lente réalisés avec une vitesse de déformation de 2.10^{-7}s^{-1} , vitesse considérée comme suffisamment basse pour exposer suffisamment longtemps le matériau au milieu et mettre en évidence des phénomènes de fissuration intergranulaire dans des milieux réputés peu fissurant. Les essais ainsi effectués n'ont pas mis en évidence une sensibilité avérée à la fissuration intergranulaire des aciers références dans les milieux cimentaires considérés. Quelques fissures secondaires sont apparues pour l'acier API 5L X65 dans des conditions précises de potentiels (gamme de +/- 25 mV) et à des niveaux de déformations plastiques importants (micro-fissures localisées dans la zone de striction). L'acier P285NH n'a pas montré de sensibilité à la fissuration dans des conditions de milieux et de températures équivalentes.

Une étude analogue a été réalisée de manière à étudier le risque de propagation d'une pré-fissure de fatigue au moyen d'essais à déplacement imposé sur des éprouvettes de la mécanique de la rupture. Les mêmes gammes de potentiels que celles utilisées lors des essais de traction lente ont été mises en œuvre. Au moment de l'écriture de ce manuscrit, seuls les essais concernant le milieu CT à 90°C sont terminés. Ils n'ont pas permis de mettre en évidence de propagation de fissures sur les deux aciers considérés. Des essais sont en cours (longue durée) de manière à évaluer le risque de propagation dans les différents milieux envisagés.

Du point de vue de la corrosion, les essais réalisés à l'Institut de la corrosion, réalisés dans les solutions 12 (CTA90) et 15 à 90°C (LTA90 et LTD90), ont montré qu'au contact direct du MREA les vitesses de corrosion sont plutôt faibles de l'ordre de 10 $\mu\text{m}/\text{an}$, en considérant toutefois ces valeurs comme des valeurs moyennes, de la corrosion très localisée a également pu être observée. Les résultats sont plus dispersés pour les échantillons immergés dans l'eau cimentaire (solutions 12 et 15) en condition aérées à 90°C. De la corrosion sous dépôts très développée a été observée et la reproductibilité des essais n'est pas avérée. Des vitesses de corrosion moyennes de plusieurs centaines de microns par an ont été relevées, pouvant localement atteindre plusieurs mm/an. En conditions désaérées les essais sont légèrement plus reproductibles et les vitesses de corrosion plus faibles (inférieures à 50 $\mu\text{m}/\text{an}$). Cependant une différence est apparue entre les deux aciers testés (P285NH et API 5L X65), la corrosion étant nettement plus faible et plus généralisée sur l'acier P285NH. Les deux matériaux ayant une microstructure assez proche (ferritique pour l'acier API 5L X65 et ferrito-perlitique homogène pour le P285NH), une explication de cette différence de comportement se situe éventuellement du point de vue de la dureté et par conséquent du niveau de contraintes résiduelles (usinage et polissage) à la surface des échantillons. En ce sens des analyses DRX pourraient permettre d'étayer cette hypothèse.

De manière quelque peu identique aux essais réalisés en milieu argileux (chapitre II), la corrosion sous contrainte des aciers de référence a été étudiée à l'Institut de la Corrosion dans les milieux simulant la présence d'une couche cimento-bentonitique dans le concept de stockage en condition aérées et désaérées.

Ainsi sous une aération continue, quel que soit le milieu considéré (court ou long terme) la corrosion est responsable des dommages causés aux éprouvettes alors qu'aucune amorce de fissuration n'a été observée. Quelques éprouvettes ont rompu pendant les 11 mois d'immersion mais les ruptures étaient de nature ductile. Une élévation de la contrainte en raison de la corrosion de la zone utile des éprouvettes est en cause dans une majorité de cas. Une seconde explication de certaines ruptures réside dans l'application d'une contrainte trop élevée, en particulier pour les éprouvettes en acier API 5L X65 chargées à 5% de déformation plastique, ce niveau étant visiblement trop proche du maximum applicable au matériau. En conditions désaérées, comme attendu la corrosion a été nettement moins importante et par conséquent le nombre de ruptures diminué. Toutes les éprouvettes (5) rompues avaient été chargées à 5% de

déformation plastique et une d'entre elles était enrobée de coulis cimentaire. Des micro-fissures, du type « indentations » observées dans le domaine pétrolier, ont été observées mais elles étaient très superficielles (profondeur inférieure à 50 μm) et plutôt dormantes, sans ramifications (fond de fissures émoussées).

Chapitre VI : Conclusions et perspectives

La France est le pays le plus nucléarisé au monde et produit ainsi une grande quantité de déchets radioactifs dont le stockage à long terme est une question d'ordre majeur. Le stockage des déchets radioactifs de haute activité, constituant seulement 3% du volume à stocker mais renfermant 99% de la radioactivité, est une des missions de l'Andra et fait l'objet de multiples études ces dernières années. Parmi les solutions envisagées au début des années 2000, le stockage géologique profond a été retenu, et de la loi du 28 juin 2006 est né le projet Cigéo, prévu d'être implanté en Meuse / Haute-Marne dans une couche argileuse à une profondeur de 500 mètres qui possède des propriétés (notamment une très faible perméabilité) permettant le confinement des radionucléides. De plus cette loi fait référence à un stockage réversible durant sa période d'exploitation (environ 100 ans) ce qui a engendré un concept multi-barrières spécifique avec la présence d'un chemisage entre la roche et le colis de déchets permettant son dépôt mais également sa récupération éventuelle durant la période de réversibilité. Le choix des aciers au carbone à la fois pour le chemisage et pour la partie externe du conteneur de déchets a nécessité des études approfondies de manière à assurer la pérennité du concept.

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont issus d'une dizaine d'années d'études en collaboration avec l'Andra visant à évaluer la résistance à la corrosion sous contrainte des aciers en conditions de stockage géologique. Les résultats obtenus sont des données essentielles dans l'optique de la validation du concept par l'Autorité de Sûreté Nucléaire et de la délivrance de l'autorisation de création du site de stockage. Le concept évoluant au fil des années et des avancées des différentes études menées par l'Andra et ses laboratoires partenaires, les conditions de tests ont été affinées aussi bien du point de vue des matériaux, que des environnements avec l'introduction, dans le dernier concept d'une couche de matériau cimentaire bentonitique entre la roche argileuse et le chemisage.

Les tout premiers essais réalisés en 2008 ont mis en évidence le rôle de la microstructure dans le comportement des aciers au carbone vis-à-vis de la corrosion en milieu argileux représentatif des conditions de stockage profond du site de Bure. Les premiers aciers envisagés avaient des microstructures principalement ferrito-perlitiques en bandes. Ils ont montré une sensibilité avérée à la fissuration assistée par l'environnement contrairement aux aciers à microstructures plus homogènes (sans bandes). De ce fait, les études se sont ensuite concentrées sur des matériaux homogènes (API 5L X65 Sour Service et P275NL1) avant que des aciers de référence soient définis par l'Andra pour le chemisage (API 5L X65) et le conteneur HA (P285NH).

Cette première phase d'étude constitue un socle de données conséquent du point de vue de la corrosion et de la sensibilité des aciers à la fissuration assistée par l'environnement (FAE). Elle a été suivie de travaux complémentaires orientés selon deux axes correspondants aux objectifs de la thèse.

1. L'étude de la nature des couches de produits de corrosion se formant en milieu argileux et du caractère pseudo-passif qu'ils peuvent conférer au matériau.

Du fait de l'observation de couches de produits de corrosion à la surface d'échantillons testés en milieux argileux, des analyses ont été effectuées révélant la présence, entre autres, de magnétite et de sidérite. Cette couche se développe durant les 6 premiers mois d'immersion dans l'argile et semble conduire l'acier à un état pseudo-passif (très forte diminution des vitesses de corrosion après 12 mois d'immersion). La présence d'un film pseudo-passif à la surface des échantillons a nécessité une étude approfondie de sa composition et de son influence sur la sensibilité à la FAE.

Par ailleurs la littérature concernant l'analyse des produits de corrosion collectés à la surface d'objets archéologiques mentionne également la présence d'une couche de magnétite à l'interface acier-produits de corrosion surmontée d'une couche de sidérite à l'interface produits de corrosion-milieu. De plus de nombreux auteurs ont étudié la possibilité de synthétiser des couches de produits de corrosion de manière accélérée en laboratoire représentatives de celles pouvant se former à long terme en conditions de stockage géologique. L'étude de leurs travaux a permis d'établir un protocole électrochimique visant à former de la magnétite et de la sidérite à la surface d'échantillons en acier API 5L X65 basée sur une légère polarisation anodique (-0,6 V/ECS) dans une solution de bicarbonate (0,5 M) pendant environ 5 heures. Les caractérisations réalisées (DRX, MEB) ont permis d'attester de la présence d'une fine couche discontinue de magnétite surmontée d'une couche de sidérite. Ce film créé électrochimiquement a été reproduit sur des éprouvettes de traction afin de vérifier la sensibilité de l'acier ainsi recouvert à la fissuration (risques liés aux ruptures de film pseudo-passif).

Ces essais, simulant des conditions proches de celles attendues en milieu argileux, ont permis de mettre en évidence la résistance de l'acier API 5L X65 à la fissuration intergranulaire en présence d'eau porale. Ces résultats sont à mettre en regard de ceux obtenus par Didot en 2008 qui n'avait pas observé de fissuration intergranulaire mais de la corrosion intergranulaire sur un acier ferrito-perlitique testé sans couche de produits de corrosion. Dans notre cas, on peut noter

une quasi absence de corrosion mettant ainsi en évidence le caractère protecteur de la couche de produits de corrosion.

Malgré l'évolution du concept de l'alvéole HA ces dernières années, l'ensemble des résultats obtenus en milieu argileux constitue une base de données importante du point de vue du comportement des aciers vis-à-vis de la corrosion.

2. L'étude de la FAE en milieu cimentaire en raison de l'évolution du concept de stockage multi-barrières.

L'étude de la sensibilité à la FAE en présence de MREA a été envisagée selon deux axes : l'amorçage et la propagation de fissures. Une étude électrochimique préalable, basée sur les travaux de la littérature et l'approche de Parkins, a permis d'identifier des gammes réduites de potentiels susceptibles d'engendrer des phénomènes de fissurations intergranulaires. Ces potentiels électrochimiques ont été appliqués lors d'essais de traction lente, méthode d'essai reconnue comme sévère et donc discriminante du point de vue de la fissuration. Cependant très peu de fissures secondaires ont été observées et lorsque celles-ci sont apparues, elles étaient extrêmement localisées au niveau de la zone de rupture, s'amorçant ainsi lors de la fin du test sous très forte déformation plastique, domaine très éloigné des contraintes de services attendues durant la période de réversibilité du stockage.

En ce qui concerne la propagation à potentiel imposé, les essais ont montré une absence de propagation sur des périodes de tests assez longues (supérieures à 4000 heures) sur l'ensemble des éprouvettes testées (deux matériaux de référence API 5L X65 et P285NH).

Du point de vue de l'amorçage de fissures en condition d'immersion de longue durée, de nombreuses ruptures d'éprouvettes ont été constatées mais aucune n'est liée à de la fissuration intergranulaire telle que mentionnée dans la littérature en milieu carbonaté. Les origines des ruptures sont globalement de deux natures. D'une part la corrosion (très hétérogène) très importante de certaines éprouvettes a conduit à une diminution drastique de la section et ainsi à une rupture mécanique de l'éprouvette, constat valable pour des niveaux de contrainte proche de la limite d'élasticité voire inférieurs (80%). D'autre part le niveau de contrainte choisi est sans doute en cause pour les éprouvettes qui ont rompu après avoir été chargées à 5% de déformation plastique. En effet il s'est avéré que ce niveau de contrainte est très difficile à appliquer de manière précise (proximité du palier de résistance maximale) et des efforts bien

plus importants ont ainsi pu être exercés sur les éprouvettes conduisant à une striction très importante et une rupture dans la plupart des cas.

Ces travaux ouvrent différentes perspectives :

- La présence d'oxygène (aération continue) dans les milieux d'étude (CTA90 et LTA90) a conduit à la formation de produits de corrosion foisonnant engendrant une corrosion continue pendant les 8000 heures de test et des ruptures mécaniques d'éprouvettes excessivement corrodées. L'aération continue représente un cas extrême et un appauvrissement en oxygène est rapidement attendu par conception (inertage de l'intérieur de l'alvéole limitant la teneur en oxygène à une valeur maximale de 1% et dispositifs de limitation des échanges gazeux avec la galerie en tête d'alvéole). Un test d'immersion avec une élévation progressive de la teneur en oxygène du milieu pourrait permettre de définir une valeur critique à partir de laquelle la corrosion se développe de manière continue. En ce sens, un essai est en cours à l'Institut de la Corrosion, pour lequel la concentration est augmentée tous les mois avec un prélèvement d'échantillons à chaque période visant à évaluer la nature de la corrosion (localisée, généralisée, foisonnante).
- Compte tenu du développement d'une corrosion excessive en conditions aérobies, et du fait que la corrosion est un phénomène électrochimique, une étude fine de l'évolution sur des longues périodes (par exemple 4000 heures) pourrait apporter des éléments de réponses sur les transitoires de potentiels envisageables. En ce sens, des mesures du potentiel libre en continu ont été effectuées sur des coupons dédiés dans les différents essais de longues durées à l'Institut de la Corrosion. Cependant les mesures réalisées au moyen de centrales d'acquisition Agilent multi-voies sont apparues particulièrement bruitées. Cela s'explique d'une part par l'absence de filtration du signal du système d'acquisition et d'autre part par la présence d'un grand nombre de montages d'éprouvettes CSC placés entre le coupon instrumenté et l'électrode de référence déportée et refroidie. Une analyse en continu sur le long terme au moyen d'un potentiostat permettrait une meilleure évaluation des conditions pouvant se produire en conditions de stockage.

Références bibliographiques

- [1] W. BROOK, A. ALONSO, D. MENELEY, J. MISAK, T. BLEES et J. VAN ERP, «Why nuclear energy is sustainable and has to be part of the energy mix,» *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 1 et 2, pp. 8-16, 2014.
- [2] C. BATAILLE et C. BIRRAUX, «La durée de vie des centrales nucléaires et les nouveaux types de réacteurs - N°832,» Assemblée Nationale Française, 2003.
- [3] IRSN, «Le stockage en couche géologique profonde à l'international,» 2019. [En ligne]. Available: <https://www.irsn.fr/dechets/dechets-radioactifs/Pages/stockage-international.aspx>. [Consulté le 4 mars 2019].
- [4] ANDRA, «Les déchets radioactifs,» 2017. [En ligne]. Available: <https://www.andra.fr/les-dechets-radioactifs>. [Consulté le 4 mars 2019].
- [5] D. CRUSSET, Y. LINARD, C. MARTIN, N. MICHAU, S. NECIB et S. SCHUMACHER, «Synthèse et bilan des travaux du groupement de laboratoires Verre – Fer – Argiles - 2006-2014,» Rapport Andra CGRPASCM150029, 2015.
- [6] ANDRA, «Cigéo,» Juillet 2012. [En ligne]. Available: <https://www.andra.fr/cigeo>. [Consulté le 6 février 2019].
- [7] ANDRA, «Dossier 2005 - Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité à vie longue - Tome 3: Corrosion des matériaux métalliques à vie longue,» 2005.
- [8] J. GRAS, «Corrosion des aciers non ou faiblement alliés, Référentiel Corrosion, Document en cours de finalisation,» 2012.
- [9] E. GAUCHER, C. ROBELIN, J. MATRAY et et al., «ANDRA underground research laboratory: Interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovo-Oxfordian Formation by investigative drilling,» *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 29, pp. 55-77, 2004.
- [10] A. DIDOT, *Corrosion sous contrainte des aciers non aliés dans les conditions de stockage géologique*, Thèse Université de technologie de Compiègne, 2008.

- [11] IRSN, Projet de stockage Cigéo: Examen du dossier d'options de sûreté - Tome 1 - Rapport IRSN n°2017-00013, 2017.
- [12] S. NECIB, Y. LINARD et al., «Corrosion at the carbon steel-clay borehole water and gas interfaces at 85°C under anoxic and transient acidic conditions,» *Corrosion Science*, vol. 111, pp. 242-258, 2016.
- [13] ANDRA, «Coulis d'injection pour l'annulaire à l'extrados de l'alvéole de déchets HA - Formulation et premières caractérisations - CG.NT.ASCM.15.0027,» 2015.
- [14] P. COMBRADE, «Projet de programme d'étude de la CSC dans les milieux de stockage souterrain de déchets radioactifs en présence de coulis cimentaire,» 2015.
- [15] R. STAEHLE, «Engineering with advanced and new materials,» *Materials Science and Engineering*, vol. 198, pp. 245-256, 1995.
- [16] R. PARKINS, «Localized Corrosion and Crack Initiation,» *Material Science and Engineering A.*, vol. 103 (1), pp. 143-156, 1988.
- [17] R. PARKINS, «A Review of Stress Corrosion Cracking of High Pressure Gas Pipelines - N°00363,» *NACE International Corrosion 2000*, 2000.
- [18] R. PARKINS et S. ZHOU, «The stress corrosion cracking of C-Mn steel in CO₂-HCO₃-CO₂ - solutions. II - Electrochemical and other data,» *Corrosion Science*, vol. 39 (11), pp. 159-173, 1997.
- [19] Z. WANG et A. ATRENS, «Initiation of stress Corrosion Cracking for Pipeline Steels in a Carbonate-Bicarbonate Solution,» *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 27A, pp. 2686-2691, 1996.
- [20] M. ELBOUJDAINI, Y. WANG, R. REVIE, R. PARKINS et M. SHEHATA, «Stress Corrosion Crack Initiation Processes: Pitting and Microcrack Coalescence - N°00379,» *NACE International Corrosion*, 2000.

- [21] J. BEAVERS, T. CHRISTMAN et R. PARKINS, «Effects of Surface Condition on the Stress Corrosion Cracking of Line Pipe Steel,» *Materials Performance*, vol. 27 (4), pp. 22-26, 1988.
- [22] J. BEAVERS, W.E. BERRY et R.N. PARKINS, «Standard Test Procedure for Stress Corrosion Cracking Threshold Stress Determination,» *Material Performance*, vol. 25 (6), pp. 9-17, 1986.
- [23] X. ZANG, S. LAMBERT, R. SLUTHERBY et A. PLUMTREE, «Transgranular Stress Corrosion Cracking of X-60 Pipeline Steel in Simulated Ground Water,» *Corrosion*, vol. 55, pp. 297-305, 1999.
- [24] R. FESSLER et K. KRIST, «Research Challenges Regarding Stress Corrosion Cracking of Pipelines - N°00370,» *NACE International Corrosion 2000*, 2000.
- [25] R. PARKINS, «Factors Influencing Stress Corrosion Crack Growth Kinetics,» *Corrosion*, vol. 43, pp. 130-138, 1987.
- [26] H. ASAHI, T. KUSHIDA, M. KIMURA, H. FUKAI et S. OKANO, «Role of Microstructures on Stress Corrosion Cracking of Pipeline Steels in Carbonate-Bicarbonate Solution,» *Corrosion*, vol. 55, pp. 644-652, 1999.
- [27] T. KUSHIDA, K. NOSE, H. ASAHI, M. KIMURA, Y. YAMANE, S. ENDO et H. KAWANO, «Effects of Metallurgical Factors and Test Conditions on Near Neutral pH SCC of Pipeline Steels - N°01213,» *NACE International Corrosion*, 2001.
- [28] R. CHU, W. CHEN, S. WANG, F. KING et R. FESSLER, «Microstructure Dependence of Stress Corrosion Cracking Initiation in X-65 Pipeline Steel Exposed to a Near-Neutral pH Soil Environment,» *Corrosion*, vol. 60, pp. 275-283, 2004.
- [29] J. BULGER, B. LU et J. LUO, «Microstructural effect on near-neutral pH stress corrosion cracking resistance of pipeline steels,» *Journal of Materials Science*, vol. 41, pp. 5001-5005, 2006.
- [30] B. T. LU et J. L. LUO, «Crack initiation and early propagation of X70 steel in simulated near-neutral pH groundwater,» *Corrosion*, vol. 62 (8), pp. 723-731, 2006.

- [31] R. FESSLER, «Combination of Conditions Causes Stress-Corrosion Cracking,» *The Oil and Gas Journal*, vol. 74 (7), pp. 81-83, 1976.
- [32] J. FLIS et T. ZAKROCZYMSKI, «Enhanced Hydrogen Entry in Iron at Low Anodic and Low Cathodic Polarizations in Neutral and Alkaline Solutions,» *Corrosion*, vol. 43, pp. 530-539, 1992.
- [33] C. WEIXING et R. SLUTHERBY, «Crack Growth Behavior of Pipeline Steel in Near-Neutral pH Soil Environments,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 38 (6), pp. 1260-1268, 2007.
- [34] R. PARKINS et R. FESSLER, «Line Pipe Stress Corrosion Cracking - Mechanisms and remedies, Environmentally induced cracking: the interaction between mechanisms and design,» *NACE*, pp. 8-29, 1986.
- [35] J. BEAVERS et B. HARLE, «Mechanisms of High-pH and Near Neutral pH SCC of Underground Pipelines,» in *International Pipelin Conference*, Calgary, Canada 1996.
- [36] R. PARKINS, W. J. BLANCHARD et B. DELANTY, «Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact with Solutions of Near Neutral pH,» *Corrosion*, vol. 50, pp. 394-408, 1994.
- [37] R. PARKINS et J. BEAVERS, «Some Effects of Strain Rate on the Transgranular Stress Corrosion Cracking of Ferritic Steels in Dilute Near-Neutral-pH Solutions,» *Corrosion*, vol. 59, pp. 258-273, 2003.
- [38] R. STAEHLE, «Introduction to initiation,» in *Workshop on Detection, Avoidance, Mechanisms, Modelling, and Prediction of SCC Initiation in Water-Cooled Nuclear Reactor Plants*, Beaune, France, 2008.
- [39] C. BATAILLON, *Procédure de réalisation d'une solution synthétique de Bure à 90°C*, CEA - Note technique NT DPC/SCCME 08-412.A, 2008.
- [40] ASTM INTERNATIONAL, *G1-90 Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens*, 1990.

- [41] AFNOR, *ISO 7539-9:2003 - Corrosion des métaux et alliages - Essais de corrosion sous contrainte - Partie 9: Préparation et utilisation des éprouvettes pré-fissurées pour essais sous charge croissante ou sous déplacement croissant*, 2006.
- [42] INSTITUT DE LA CORROSION, «NT/604/10 Résistance à la corrosion sous contrainte d'aciers en conditions de stockage profond,» Rapport technique, 2010.
- [43] S. DAUMAS, *Essais de corrosion sous contrainte - Lancement, suivi et démantèlement des essais*, Rapport CFG Services - TEC12055 - EC S 1, 2014.
- [44] J. NEWMAN et L. SHREIR, «Role of hydrides in hydrogen entry into steel from solutions containing promoters,» *Corrosion Science*, vol. 9 (8), pp. 631-641, 1969.
- [45] ASTM INTERNATIONAL, *ASTM E647-15e1, Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates*, 2015.
- [46] M. FREGONESE, «Détection et quantification des phénomènes de fissuration assistée par l'environnement,» in *PlastOx 2007, Mécanismes et Mécanique des interactions Plasticité - Environnement*, EDP Sciences, 2009, pp. 205-219.
- [47] J. CHIVOT, Fonctions thermodynamiques, diagramme de solubilité, diagramme EpH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂, Fe-S, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température, Andra et CEA: Collection Sciences & Techniques, 2004.
- [48] M. DESCOTES, Evaluation d'une perturbation oxydante en milieux argileux : Mécanisme d'oxydation de la pyrite, Thèse Université Paris VII, 2001.
- [49] M. SAHEB, D. NEFF, P. REFAIT, H. MATTHIESEN et E. FOY, «Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment - Characterisation of archaeological artefacts,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 379 (1), pp. 118-123, 2008.
- [50] M. ABDELMOULA, P. REFAIT, S. DRISSI, J. MIHE et J. GENIN, «Conversion electron Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of the formation of carbonate-containing green rust one by corrosion of metallic iron in NaHCO₃ and (NaHCO₃ + NaCl) solutions,» *Corrosion Science*, vol. 38 (4), pp. 623-633., 1996.

- [51] S. SAVOYE, L. LEGRAND, G. SAGON, S. LECOMTE, A. CHAUSSE, R. MESSINA et P. TOULHOAT, «Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate containing solutions at 90°C,» *Corrosion Science*, vol. 43 (11), pp. 2049-2064, 2001.
- [52] C. LEE, Z. QIN, J. NOEL et D. SHOESMITH, «Corrosion of carbon steel liners within failed nuclear waste containers,» in *42nd Annual Conference of Metallurgist of CIM*, Vancouver, 2003.
- [53] S. DRISSI, P. REFAIT, M. ABDELMOULA et J. GENIN, «The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media,» *Corrosion Science*, vol. 37 (12), pp. 2025-2041, 1995.
- [54] P. REFAIT, J. BOURDOISEAU, M. JEANNIN, D. NGUYEN, A. ROMAINE et R. SABOT, «Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions,» *Electrochimica Acta*, vol. 79, pp. 210-217, 2012.
- [55] L. LEGRAND, S. SAVOYE, A. CHAUSSE et R. MESSINA, «Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate,» *Electrochimica Acta*, vol. 46 (1), pp. 111-117, 2000.
- [56] M. JEANNIN, D. CALONNEC, R. SABOT et P. REFAIT, «Role of a clay sediment deposit on the passivity of carbon steel in 0,1 mol.dm⁻³ NaHCO₃ solutions,» *Electrochimica Acta*, vol. 56 (3), pp. 1466-1475, 2011.
- [57] D. NEFF, P. DILLMANN, L. BELLOT-GURLET et G. BERANGER, «Corrosion of iron archaeological artefacts in soil : characterization of the corrosion system,» *Corrosion Science*, vol. 47 (2), pp. 515-535, 2005.
- [58] S. NECIB, Y. LINARD et et al., «Corrosion at the carbon steel-clay borehole water and gas interface at 85°C under anoxic and transient acidic conditions,» *Corrosion Science*, vol. 111, pp. 242-258, 2016.
- [59] F. MARTIN, C. BATAILLON et M. SCHLEGEL, «Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geologicla disposal

- conditions: an integrated experiment,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 379 (1), pp. 80-90, 2008.
- [60] A. ROMAINE, R. SABOT, M. JEANIN, S. NECIB et P. REFAIT, «Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 °C,» *Electrochimica Acta*, vol. 114, pp. 152-158, 2013.
- [61] M. SCHLEGEL, C. BATAILLON, K. BENHAMIDA, C. BLANC, D. MENUT et J. LACOUR, «Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron–clay interface - A microscopic-scale study,» *Applied Geochemistry*, vol. 23, pp. 2619-2633, 2008.
- [62] M. SCHLEGEL et S. NECIB, «Microstructural characterization of carbon steel corrosion in clayborehole water under anoxic and transient acidic conditions,» *Corrosion Science*, vol. 109, pp. 126-144, 2016.
- [63] D. NEFF, «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,» Matériaux, Thèse Université de Technologie de Compiègne, 2003.
- [64] Y. LEON, P. DILLMANN, D. NEFF et E. FOY, «Etude d'aciers corrodés en laboratoire en milieu argileux et anoxique. Identification et caractérisation d'une couche nanométrique à l'interface métal/produits de corrosion,» Contrat de collaboration de recherche Andra 049402- CNRS 076717, rapport final.
- [65] T. NISHIMURA et J. DONG, «Corrosion behavior of carbon steel for overpack in groundwater containing bicarbonate ions,» *Journal of Power and Energy Systems*, vol. 3 (1), pp. 23-30, 2009.
- [66] N. OCHOA, L. CORRE, M. FREGONESE et B. NORMAND, «Rapport d'activités - Formation de couches pseudo-passives sur des aciers peu alliés dans des conditions représentatives du stockage des déchets radioactifs,» INSA, Lyon, 2014.
- [67] P. LONGUET, L. BURGLEN et A. ZELWER, «La phase liquide du ciment hydraté,» in *Revue des Matériaux de Construction*, 1973, pp. 35-41.

- [68] A. ATKINSON, «The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal,» *AERE - R11777*, 1985.
- [69] P. LONGUET, «Essais électrochimiques de la protection des armatures par des ciments CLK,» *Bulletin de l'Association pour le Développement de l'Emploi des Ciments au Laitier et Métallurgiques*, vol. 11, 1973.
- [70] IAEA, «The behaviours of cementitious materials in long term storage and disposal of radioactive waste - Results of a coordinated research project,» IAEA-TECDOC-1701, 2013.
- [71] H. GAILHANOU et C. TOURNASSAT, «Protocoles de synthèse de fluides représentatifs de différentes configurations de l'alvéole HA,» ANDRA, 2017.
- [72] J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y. BRECHET et P. COMBRADE, *Métallurgie du minerais au matériau*, Paris: D.I.S.T.N.B, 1998.
- [73] C. ANDRADE, L. SOLER et X. NOVOA, Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete, Vol. 1 sur 25 - Part 2, Materials Science Forum, Electrochemical Methods in Corrosion Research, 1995, pp. 843-855.
- [74] K. NODA, T. TSURU et S. HARUYAMA, «The impedance characteristics of passive films on iron,» *Corrosion Science*, vol. 31, pp. 673-678, 1990.
- [75] H. ORANOWSKA et Z. SZKLARSKASMIALOWSKA, «An electrochemical and ellipsometric investigation of surface films grown on iron in saturated calcium hydroxide solutions with or without chloride ions,» *Corrosion Science*, vol. 21 (11), pp. 735-747, 1981.
- [76] K. SAGOE-CRENTSIL et F. GLASSER, «Steel in concrete - Part II: Electron microscopy analysis,» *Magazine of Concrete Research*, pp. 213-220, 1989.
- [77] H. GUNAY, P. GHODS, O. ISGOR, G. CARPENTER et X. WU, «Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS,» *Applied Surface Science*, vol. 274, pp. 195-202, 2013.

- [78] Y. TANG, Y. MIAO, Y. ZUO, G. ZHANG et C. WANG, «Corrosion behavior of steel in simulated concrete pore solutions treated with calcium silicate hydrates,» *Construction and Building Materials*, vol. 30, pp. 252-256, 2012.
- [79] ANDRA, «DOSSIER 2005 - Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité à vie longue - Tome 3 Corrosion des matériaux métalliques à vie longue,» 2005.
- [80] A. NASSER et e. al, «Influence of steel-concrete interface condition on galvanic corrosion currents in carbonated concrete,» *Corrosion Science*, vol. 52 (9), pp. 2878-2890, 2010.
- [81] K.TUUTTI, «Corrosion of steel in concrete,» CBI Research Report n°4.82, Swedish Cement and Concrete, Research Institute, Stockolm, Sweden, 1982.
- [82] R. D. BROWNE, «The performance of concrete structures in the marine environment,» in *Symposium on Corrosion in the marine environment*, London, England, November 1973.
- [83] M. SAREMI et E. MAHALLATI, «A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution,» *Cement and Concrete Research*, vol. 32 (12), pp. 1915-1921, 2002.
- [84] H. SONG, «Chloride Threshold Value for Steel Corrosion considering Chemical Properties of Concrete,» *Journal of the Korean Society of Civil Engineers*, vol. 29, pp. 75-84, 2009.
- [85] B. HUET, «Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport,» Lyon, 2005.
- [86] A. NEVILLE, «Chloride attack of reinforced-concrete - an overview,» *Materials and Structures*, vol. 28 (176), pp. 63-70, 1995.
- [87] L. BERTOLINI, E. BERNHARD, P. PEDEFERRI et R. POLDER, *Corrosion of steel in concrete*, Germany: WILEY-VCH, 2004.

- [88] B. HUET, V. L'HOSTIS, F. MISERQUE et H. IDRISSE, «Electrochemical behaviour of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution,» *Electrochimica Acta*, vol. 51 (1), pp. 172-180, 2005.
- [89] K. ANH et H. SONG, «Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete,» *Corrosion Science*, vol. 49 (11), pp. 4113-4133, 2007.
- [90] S. HUSSAIN et A. ALGAHTANI, «Chloride threshold for corrosion of reinforcement in concrete,» *Aci Materials Journal*, vol. 93 (6), pp. 534-538, 1996.
- [91] B. KURSTEN et F. DRUYTS, «Assessment of the uniform corrosion behaviour of carbon steel radioactive waste packages with respect to the disposal concept in the geological Dutch Boom Clay formation,» OPERA-PU-SCK513, 2015.
- [92] B. KURSTEN, D. MACDONALD, N. SMART et R. GAGGIANO, «Corrosion issues of carbon steel radioactive waste packages exposed to cementitious materials with respect to the Belgian supercontainer concept,» *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 52 (S1), pp. 11-16, 2017.
- [93] J. AGULLO, C. BATAILLON et N. MICHAU, «Preliminary electrochemical corrosion monitoring of iron in mixture cement paste-bentonite,» *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 52 (S1), pp. 155-161, 2017.
- [94] C. BATAILLON et M. FENART, «Bilan de l'action Corrag 2017 - Note technique CEA réf. NT DPC/SCCME 17-823-A,» 2017.
- [95] M. ROBINEAU, «Risques de corrosion associés à une interface hétérogène acier/matériau de remplissage/argilites : couplages galvaniques, cinétique et évolution dans le temps. Rapport annuel. Note technique Andra réf. CGRPASCM170001,» 2017.
- [96] S. CHAKRI, «Suivi corrosimétrique des aciers non alliés en milieu argileux - Travail de collaboration Andra/LISE (10/2016-01/2018),» 2018.
- [97] N. BULIDON, «Caractérisation des échantillons de l'expérimentation Béton Bas pH,» 2017.

- [98] N. BULIDON, «Etude de l'influence de la température sur la corrosion du fer à béton dans les bétons bas pH,» 2019.
- [99] R. PARKINS et S. ZHOU, «The stress corrosion cracking of C-Mn steel in CO₂-HCO₃-CO₃²⁻ - solutions. I - Stress corrosion data,» *Corrosion science*, vol. 39 (1), pp. 159-173, 1997.
- [100] F. FORD, «Stress Corrosion Cracking, Corrosion Processes,» *Applied Science*, vol. 271, 1982.
- [101] R. PARKINS, «Predictive Approaches to Stress Corrosion Cracking Failure,» *Corrosion Science*, vol. 20, pp. 147-166, 1980.
- [102] E. WENDLER-KALSCH, «The effects of film formation and mechanical factors on the initiation of stress corrosion cracking of unalloyed steel in carbonate solutions,» *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 31, pp. 534-542, 1980.
- [103] Z.F. WANG et A. ATRENS, «Initiation of stress Corrosion Cracking for Pipeline Steels in a Carbonate-Bicarbonate Solution,» *Metallurgical and materials transaction*, vol. 27A, pp. 2686-2691, 1996.
- [104] F. KING, T. JACK, W. CHEN, M. WILMOTT, R. FESSLER et K. KRIST, «Mechanistic Studies of Initiation and Early Stage Crack Growth for Near-Neutral pH SCC on Pipelines - N°00361,» *Corrosion 2000*, 2000.
- [105] L. QIAO, J. LUO et X. MAO, «The Role of Hydrogen in the Process of Stress Corrosion Cracking of Pipeline Steels in Dilute Carbonate-Bicarbonate Solution,» *Journal of Materials Science Letters*, vol. 16, pp. 516-520, 1997.
- [106] D. L. FRIANT, «Fissuration assistée par l'hydrogène et corrosion sous contrainte des aciers de pipelines,» Thèse - Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne/Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000.
- [107] R. PARKINS, «The controlling parameters of stress corrosion cracking, Vol. American Gaz Association, Cat n° L 30174, V1.40,» in *5th Symposium on Line Pipe Research*, 1974.

- [108] J. BLENGINO, M. KEDDAM, J. LABBE et L. RABIOLA, «Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate-bicarbonate containing environment,» *Corrosion Science*, vol. 37 (4), pp. 621-643, 1995.
- [109] R. YESKE, «Caustic Stress Corrosion Cracking of Carbon Steels,» Rapport Progress Report to Digester Cracking Research Committee, Institute of Paper Chemistry, 1986.
- [110] M. HUMPHRIES et R. PARKINS, «Stress corrosion cracking of mild steels in sodium hydroxide solutions containings various additional substances,» *Corrosion Science*, vol. 7, pp. 747-761, 1967.
- [111] A. BERK et W. WALDECK, «Caustic Danger Zone,» *Chemical Engineering*, vol. 57, p. 235, 1950.
- [112] O. JONAS et A. MCGHEE, «Stress Corrosion Cracking in PWR and BWR Closed Cooling Water Systems - Rapport EPRI 1009721,» 2004.
- [113] N. INTERNATIONAL, «TM0177 - Standard Test Method - Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H2S environments,» 2016.
- [114] P. ANDRESEN, «Perspective and direction of stress corrosion in hot water,» in *The 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors*, Lake Tahoe, 2001.
- [115] A. AKOLZIN, P. GHOSH et Y. KHARITONOV, «Application and peculiarity of Ca(OH)₂ as inhibitor in presence of corrosion activators,» *British Corrosion Journal*, vol. 20 (1), p. 32, 1985.
- [116] H. GRUBITSCH, L. BINDER et F. HILBERT, «The Influence of various concentrations of chloride ions on the active-passive corrosion susceptibility of steel in saturated calcium hydroxide solution,» *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 30 (4), p. 241, 1979.
- [117] M. YASUDA, K. FUKUMOTO, H. KOIZUMI, Y. OGATA et F. HINE, «On the active dissolution of metals and alloys in hot concentrated caustic soda,» *Corrosion*, vol. 43 (8), p. 492, 1987.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : BULIDON	DATE de SOUTENANCE : 15/07/2019	
Prénoms : Nicolas		
TITRE : ETUDE DE LA FISSURATION ASSISTEE PAR L'ENVIRONNEMENT DES ACIERS PEU ALLIES EN SITUATION DE STOCKAGE GEOLOGIQUE DES DECHETS RADIOACTIFS		
NATURE : Doctorat	Numéro d'ordre : 2019LYSEI046	
Ecole doctorale : ED Matériaux		
Spécialité : Matériaux		
<p>RESUME : Le travail mené dans le cadre de cette thèse porte sur l'évaluation de la sensibilité à la fissuration assistée par l'environnement (FAE) d'aciers mis en œuvre pour le stockage géologique profond des déchets radioactifs selon un concept multi-barrières. On s'intéresse ici aux aciers faiblement alliés du conteneur et du chemisage qui seront placés dans des micro-tunnels creusés dans la roche à 500 mètres de profondeur. Le concept actuel prévoit un matériau de remplissage cimentaire entre l'argile et le chemisage afin de neutraliser l'acidité potentielle issue de la re-saturation en eau de la roche après le forage. Malgré la présence d'un milieu peu agressif (pH proche de la neutralité, faible teneur en carbonate), le choix des aciers a été dicté par leur sensibilité à la corrosion et à la FAE, qui est caractérisée dans ce travail. Les microstructures ferrito-perlitiques en bande ont ainsi été éliminées au profit de structures plus homogènes et deux aciers de référence ont été définis : l'API 5L X65 (ferrite-bainite) pour le chemisage et le P285NH (ferrite-perlite) pour le conteneur. Ces études ont également montré la formation de couches de produits de corrosion principalement composées de sidérite et de magnétite conférant une pseudo-passivité. Le caractère protecteur de ces couches vis-à-vis de la fissuration a été étudié et validé, sur la base d'une élaboration de couches représentatives par voie électrochimique. Enfin, les aciers de référence ont été caractérisés du point de vue de leur sensibilité à la corrosion et à la FAE en milieu cimentaire. Ils n'ont alors pas montré de sensibilité particulière du point de vue de la fissuration dans ces conditions, où la corrosion sous dépôt semble être la forme la plus présente en milieu aéré. Néanmoins, l'influence de la présence de faibles teneurs en oxygène dans le concept de stockage doit encore être explorée.</p>		
MOTS-CLÉS : fissuration assistée par l'environnement, acier au carbone, stockage en formation géologique, déchets radioactifs, produits de corrosion		
Laboratoire (s) de recherche : MATEIS – UMR CNRS 5510 – INSA de Lyon. 21 Avenue Jean Capelle. 69621 Villeurbanne Cedex (France)		
Directeur de thèse: Mme. FREGONESE Marion		
Président de jury : M. PEREZ Michel		
Composition du jury :		
M. SABOT René	Docteur HDR – Université de La Rochelle	Rapporteur
M. WOLSKI Krzysztof	Professeur – Ecoles des Mines St. Etienne	Rapporteur
M. PLENNEVAUX Cécile	Docteur – Technip FMC Le Trait	Rapporteur
Mme. FREGONESE Marion	Professeur – INSA de Lyon	Directrice de thèse
M. NORMAND Bernard	Professeur – INSA de Lyon	Examineur
M. PEREZ Michel	Professeur – INSA de Lyon	Examineur
M. MENDIBIDE Christophe	Docteur – Institut de la Corrosion Fraisses	Invité
Mme. DURET Claude	Docteur – EXACORR Genilac	Invitée
M. BUMBIELER Frédéric	Docteur – Andra Chatenay Malabry	Invité
M. COMBRADE Pierre	Docteur – ACXCOR Le Bessat	Invité