

*Collection de notes internes
de la Direction
des Etudes et Recherches*

DEMANTELEMENT DES REACTEURS A URANIUM
NATUREL-GRAPHITE-GAZ : CORROSION DES
STRUCTURES INTERNES DES CAISSONS PENDANT LEUR
CONSERVATION

*GCR DISMANTLING : CORROSION OF VESSEL INTERNALS
DURING DECAY STORAGE*

EDF

Direction des Etudes et Recherches

**Electricité
de France**

SERVICE RÉACTEURS NUCLÉAIRES ET ÉCHANGEURS
Département Etude des Matériaux

Juin 1991

GRAS J.M.

**DEMANTELEMENT DES REACTEURS A
URANIUM NATUREL-GRAPHITE-GAZ :
CORROSION DES STRUCTURES INTERNES DES
CAISSONS PENDANT LEUR CONSERVATION**

***GCR DISMANTLING : CORROSION OF VESSEL
INTERNALS DURING DECAY STORAGE***

Pages : 35

93NB00039

Diffusion : J.-M. Lecœuvre
EDF-DER
Service IPN. Département SID
1, avenue du Général-de-Gaulle
92141 Clamart Cedex

© Copyright EDF 1993

ISSN 1161-0611

SYNTHÈSE :

La mise à l'arrêt définitif des réacteurs UNGG pose à EDF le problème de la tenue des structures internes des caissons pendant une période de conservation en l'état fixée à 50 ans. La couche de magnétite préalablement formée dans le CO₂ devrait protéger les aciers des structures de la corrosion atmosphérique ; en tout état de cause, la corrosion des aciers après 50 ans peut être estimée inférieure ou égale à 0,1 mm et le gonflement correspondant dû aux produits de corrosion à 0,2 mm. Le risque de fissuration de la boulonnerie par fragilisation par l'hydrogène ou corrosion sous contrainte devrait être exclu.

Des essais de corrosion permettant de préciser le rôle de la couche de magnétite et un programme de surveillance de la corrosion des structures après l'arrêt définitif des réacteurs doivent néanmoins être envisagés.



EXECUTIVE SUMMARY :

Gas-cooled reactor decommissioning confronts EDF with the problem of the corrosion resistance of vessel internals over a decay storage period fixed at 50 years. The layer of magnetite previously formed in the CO₂ should protect structural steelwork from atmospheric corrosion. In any case, estimated steel corrosion after 50 years may be put at below or equal to 0.1 mm and the corresponding swelling induced by corrosion products at 0.2 mm. There should be no risk of hydrogen embrittlement or stress corrosion cracking of threaded fasteners.

Corrosion tests aimed at providing further insight into the effects of the magnetite layer and a program for the surveillance of post-decommissioning structural corrosion should nevertheless be envisaged.

TABLE DES MATIERES

1. OBJET.....	p. 5
2. MATERIELS ET MATERIAUX CONSIDERES.....	5
2.1. Matériels.....	5
2.2. Matériaux.....	6
2.2.1. Aciers utilisés	
2.2.2. Etat de corrosion	
2.3. Conséquences sur l'objet de l'étude.....	14
3. LA CORROSION ATMOSPHERIQUE DES ACIERS.....	15
3.1. Cinétiques de corrosion	15
3.2. Morphologie de la couche d'oxyde	21
3.3. Influence des paramètres propres au milieu	24
3.3.1. Humidité relative	
3.3.2. Température	
3.3.3. Influence des polluants	
4. ASPECTS DE LA CORROSION SPECIFIQUES AUX STRUCTURES INTERNES UNGG	27
4.1. Que va devenir la couche de magnétite ?.....	27
4.2. Corrosion dans une atmosphère humide permanente	29
4.3. Un risque de fissuration sous contrainte de la boulonnerie ?.....	30
4.3.1. Fragilisation par l'hydrogène	
4.3.2. Corrosion sous contrainte	
4.4. Protection par un inhibiteur volatil ?.....	30
5. CONCLUSION.....	32
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	33

5
5
5
6
4
5
5
1
4
7
7
9
0
0
2
3

**DEMANTELEMENT DES REACTEURS A URANIUM NATUREL-GRAPHITE-GAZ :
CORROSION DES STRUCTURES INTERNES DES CAISSONS
PENDANT LEUR CONSERVATION**

1. OBJET

Après la mise à l'arrêt définitif des centrales de la filière graphite gaz (UNGG), EDF a prévu de conserver en l'état les caissons en béton précontraint et les structures internes des réacteurs jusqu'à ce que leur activité résiduelle soit suffisamment réduite. Les travaux de démantèlement complet des réacteurs seront engagés après une période aujourd'hui fixée à 50 ans. Ce choix nécessite de s'interroger sur la tenue des structures dans le temps, et de prendre éventuellement certaines dispositions pour prévenir une dispersion de contamination radioactive à l'intérieur du bâtiment réacteur et garantir le maintien de la contamination atmosphérique en-deçà des seuils acceptables. Les problèmes à considérer concernent en particulier les risques d'écaillage et de dispersion des oxydes contaminés, et le maintien de l'intégrité des structures de supportage.

Dans ce contexte, la Direction de l'Équipement (CNIPE) a demandé au Département d'analyser les risques de corrosion des structures internes pendant leur conservation, et, dans l'hypothèse où la corrosion pourrait provoquer la ruine du supportage, de proposer des mesures permettant de limiter le phénomène à un niveau acceptable.

2. MATERIELS ET MATERIAUX CONCERNES

2.1. Matériels

Le démantèlement des réacteurs UNGG concerne encore quatre centrales en France* : Chinon A3, Saint Laurent A1 et A2, Bugey 1. Les trois dernières sont de conception intégrée (coeur et échangeurs à l'intérieur du caisson en béton précontraint), la plus ancienne

* Chinon A1 a été arrêté et déclassé définitivement en 1973. Chinon A2 a été arrêté en 1985 et est en cours de démantèlement.

(Chinon A3) de type non-intégré (figure 1). Les installations qu'EDF a retenu de conserver en l'état sur ces centrales sont : pour les réacteurs intégrés, le caisson et tout le circuit primaire ; pour Chinon A3, le caisson contenant le coeur et les bâtiments contenant les générateurs de vapeur.

A titre d'exemple, considérons le réacteur de Saint Laurent A2 (figure 1b) pour décrire succinctement les installations concernées [1] :

- Le caisson en béton précontraint (A) abritant l'ensemble du circuit primaire a une hauteur de 48 m et un diamètre intérieur de 19 m. Ses parois sont recouvertes d'une peau d'étanchéité en acier (E), elle-même d'une paroi calorifuge en béton de ponce et d'un casing (F).

- L'empilement de graphite (2680 t) qui constituait le coeur du réacteur (D) repose par l'intermédiaire d'un platelage (250 t) et de vérins (N) sur l'aire-support (M). L'empilement est ceinturé par un corset formé de poteaux métalliques liés au platelage.

- L'aire-support (425 t) repose sur la jupe (G) qui prend elle-même appui sur la dalle inférieure du caisson par 54 supports ; elle est constituée de deux plaques circulaires alvéolées, reliées par un réseau de poutres en I et limitées par une virole. La jupe (500 t) est composée d'éléments moulés assemblés par boulonnage ; elle reçoit les charges transmises par l'aire-support par l'intermédiaire de 54 appuis.

- Les échangeurs (H), dont la masse totale est de 2385 t, sont logés à l'intérieur de la jupe.

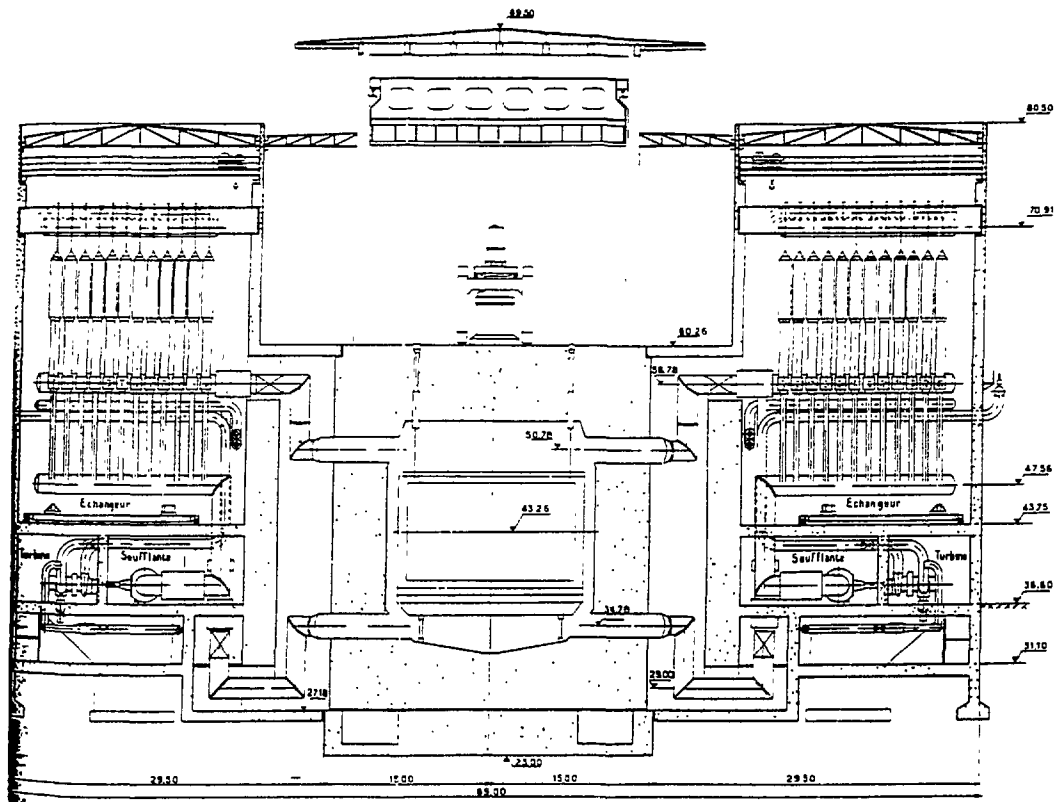
La température de fonctionnement des matériaux du platelage, de l'aire-support et de la partie supérieure de la jupe peut atteindre 400°C, température du CO₂ à la sortie du coeur ; la température des matériaux de la partie inférieure de la jupe est voisine de 220°C, température du CO₂ à l'entrée du coeur.

2.2. Matériaux

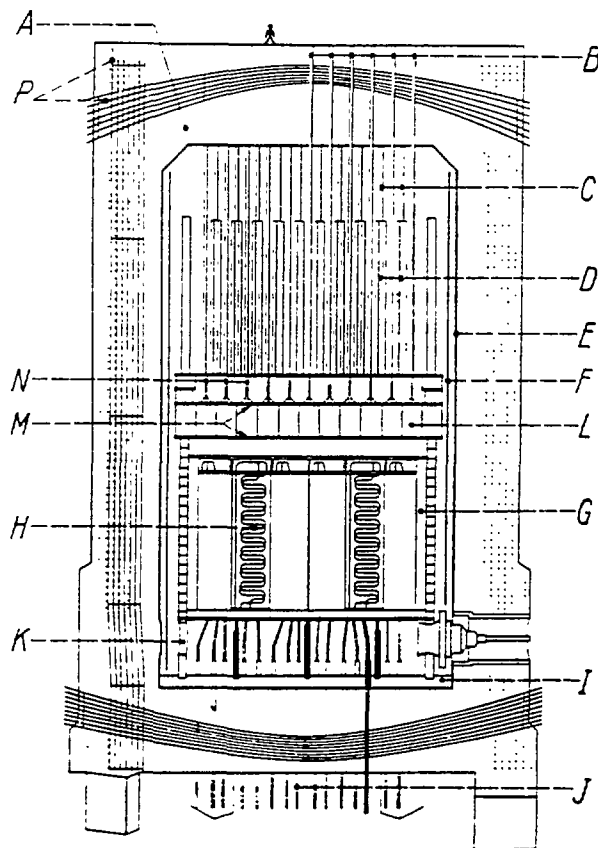
2.2.1. Aciers utilisés

La plupart des matériaux utilisés dans les réacteurs UNGG pour la construction des structures de supportage et la fabrication de la boulonnerie sont des aciers au carbone et des aciers faiblement alliés. Le tableau I liste, à titre d'exemple, les principales nuances utilisées à Saint Laurent A1 [2]. On les retrouve sur les autres centrales, à quelques variantes portant principalement sur la teneur en silicium des aciers.

En effet, alors que de nombreux réacteurs UNGG étaient déjà en service, est apparu un phénomène particulier de corrosion des aciers au carbone au-dessus de 350°C. Les premiers incidents - des ruptures d'assemblages boulonnés - furent rencontrés en 1968 dans des centrales anglaises de la filière. Les études entreprises alors pour comprendre le phénomène [3, 4] établirent que les aciers à basse teneur en silicium (aciers "effervescent" à < 0,05 % Si) sont



a) Chinon A3 ; conception non intégrée (les générateurs de vapeur sont disposés autour du cœur)



- | | | | |
|---|---|---|--|
| A | caisson en béton précontraint | H | échangeurs |
| B | puits de chargement et barres de commande | I | support des échangeurs |
| C | tube-guide de barre de commande | J | entrée d'eau d'alimentation et sortie de vapeur du caisson |
| D | réacteur (noyau actif + empiement graphite) | K | accès et ventilation à l'arrêt |
| E | peau d'étanchéité | L | graphite de protection |
| F | calorifuge | M | aire-support de l'empiement |
| G | jupe | N | vérin |
| | | P | câbles de précontrainte |

b) Saint-Laurent A2 ; conception intégrée ou superposée (les générateurs de vapeur sont disposés sous le cœur)

Figure 1 - Coupe de réacteurs de la filière graphite-gaz.

TABLEAU I - CENTRALE DE SAINT-LAURENT A1. NUANCES D'ACIER UTILISÉES COMME MATÉRIAUX DES STRUCTURES INTERNES DU CAISSON ; d'après [2].

Nuances	Ensemble - Matériel - Éléments	Limite d'élasticité imposée à 20°C (MPa)
A37	Supportage : couvre-joints Échangeurs : châssis Peau d'étanchéité et isolant thermique casing	≥ 204
A42	Supportage : aire-support, protection Empilement-corset Peau d'étanchéité et isolant thermique Échangeurs : tubes ailetés, casing	≥ 245
A48	Supportage jupe : éléments et tôles d'étanchéité Empilement-corset : écran thermique Échangeurs : collecteurs et supportage	≥ 240
15 CD 2-05	Supportage : - jupe : éléments - aire-support : tôles - platelage, couronne périphérique Empilement : plots-supports	≥ 280
25 CDV 4-10 25 CD 4F	Supportage-jupe : visserie Empilement-corset : visserie	≥ 700 ≥ 450
XC 32 XC 18	Empilement-corset : poteaux, visserie Peau d'étanchéité et isolant thermique	≥ 700

et
n
ét
r

ée
r)

particulièrement sensibles à un phénomène de "breakaway" et s'oxydent 4 à 5 fois plus vite dans le CO₂ que les aciers calmés (Si > 0,2 %) (figure 2).

Ces résultats ont pu guider le choix de matériaux appropriés pour les centrales de Saint Laurent A2 et Bugey 1, encore en construction en 1968 ; en revanche, pour Chinon A3 et Saint Laurent A1, déjà en service à cette époque, aucune modification majeure n'était possible sur les assemblages boulonnés existants, fabriqués en grande partie en aciers "effervescents". La mesure prise pour Chinon A3 fut d'abaisser à 365°C la température maximale du CO₂.

2.2.2. Etat de corrosion

Les aciers du circuit primaire, baignés par le CO₂ chaud, se sont corrodés et se trouvent aujourd'hui recouverts d'une épaisse couche de magnétite, aussi bien sur les surfaces libres des structures que dans les interfaces. C'est dans cet état que se trouveront les aciers au début de leur conservation.

On peut tenter de caractériser l'état de corrosion des aciers en évaluant l'épaisseur de la couche d'oxyde et la perte de métal correspondante après 160 000 h (20 ans), notamment dans les zones les plus oxydées du réacteur, c'est-à-dire entre la partie inférieure de l'empilement et la partie la plus haute des échangeurs (cas des réacteurs intégrés). Les données retenues pour cette évaluation utilisent deux sources de résultats : ceux des essais de corrosion dans le CO₂ à 390°C effectués au département EMA [4] ; ceux obtenus par le Service de la Production Thermique sur des échantillons placés dans les parties les plus chaudes du réacteur de Bugey 1 [5]. Les vitesses de corrosion ont été déduites de mesures pondérales (essais EMA) ou de mesures d'épaisseur de couche d'oxyde (programme "monitoring" Bugey 1). Elles sont ici tout d'abord exprimées en vitesse de prise de masse :

- Les aciers sans silicium (< 0,05 % Si) présentent une vitesse de corrosion moyenne de l'ordre de 3 mg/cm²/1000 h.

- Pour ceux à forte teneur en silicium (> 0,1 %), la vitesse de prise de masse est le plus souvent comprise entre 0,1 et 1 mg/cm²/1000 h ; on a retenu arbitrairement la valeur de 0,5 mg/cm²/1000 h.

- L'acier 15 CD 2-05 (teneur en Si du produit non connue) a présenté après 54 652 h dans le réacteur de Bugey 1 une oxydation équivalente à une vitesse de corrosion de 0,08 mg/cm²/1000 h.

- D'autres essais ont été réalisés à 430°C ; l'énergie d'activation du phénomène d'oxydation entre 390 et 430°C est égale à 30 kcal/mol [4].

A partir des valeurs précédentes de gain de masse, on peut calculer les pertes de métal (par face), les épaisseurs d'oxyde et le gonflement correspondants, en fin de vie du réacteur. Le calcul des épaisseurs d'oxyde suppose l'oxyde parfaitement adhérent et ne tient pas

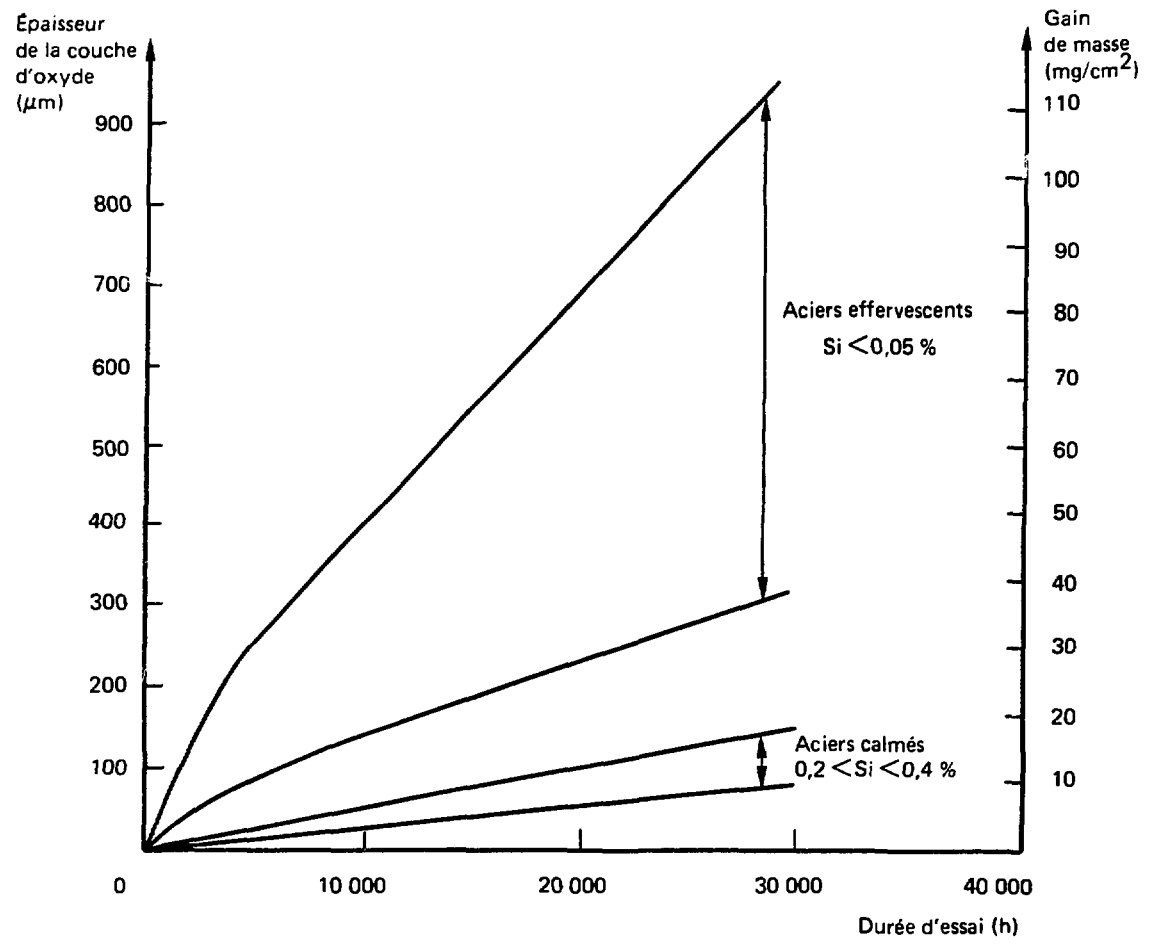


Figure 2 – Courbes d'oxydation à 400°C des aciers du réacteur de Saint-Laurent A1, d'après [3].

compte des phénomènes d'écaillage qui ont pu se produire. Ces différentes grandeurs sont reliées par les relations suivantes* :

$$\text{épaisseur d'oxyde } (\mu\text{m}) / \text{gain de masse } (\text{mg}/\text{cm}^2) = 8,4$$

$$\text{perte de métal } (\mu\text{m}) / \text{gain de masse } (\text{mg}/\text{cm}^2) = 3,3$$

$$\text{gonflement } (\mu\text{m}) / \text{gain de masse } (\text{mg}/\text{cm}^2) = 5,1$$

Les résultats de ce calcul sont donnés au tableau II ; on a reporté à la figure 3 les variations de la perte de métal, de l'épaisseur de l'oxyde formé au cours de la vie du réacteur et du gonflement en fonction de la vitesse de corrosion des aciers.

TABLEAU II – ÉTAT D'OXYDATION DE TROIS CLASSES D'ACIERS APRES 160 000 h DE SERVICE DANS LE CO₂ A 400°C.

Aciers	Vitesse d'oxydation		Perte de métal/face (mm)	Épaisseur d'oxyde (mm)	Gonflement (mm)
	Prise de masse (mg/cm ² /1000 h)	Épaisseur de l'oxyde (μm/1000 h)			
sans silicium (< 0,05 % Si)	3	25	1,58	4,00	2,45
avec silicium (> 0,1 % Si)	0,5	4,2	0,26	0,67	0,41
15 CD 2-05	0,08	0,7	0,04	0,11	0,07

Enfin, pour les trois types d'aciers (aciers sans silicium, aciers à forte teneur en silicium, acier 15 CD 2-05), la perte de métal, l'épaisseur intégrée de la couche d'oxyde et le gonflement ont été calculés après 20 ans, en fonction de la température. Les résultats correspondants sont donnés à la figure 4.

Remarque : Les épaisseurs des couches d'oxyde et les gonflements correspondants en fin de vie des réacteurs ont été calculés en supposant l'oxyde adhérent. On peut s'interroger sur le bien-fondé de cette hypothèse et douter en particulier que les aciers les moins résistants à l'oxydation dans le CO₂ soient réellement recouverts d'une couche de plusieurs millimètres d'épaisseur après 160 000 h à 400°C. La couche de magnétite formée sur cette classe d'aciers est en effet peu adhérente et peu compacte, et s'est donc vraisemblablement partiellement décollée [3, 4]. On pourrait d'ailleurs ainsi expliquer la variabilité de la vitesse de corrosion, déduite de mesures

* La densité des aciers est prise égale à 7,9 et celle de la magnétite à 4,3 [4], la densité théorique de la magnétite étant de 5,2 (porosité ≈ 17 %).

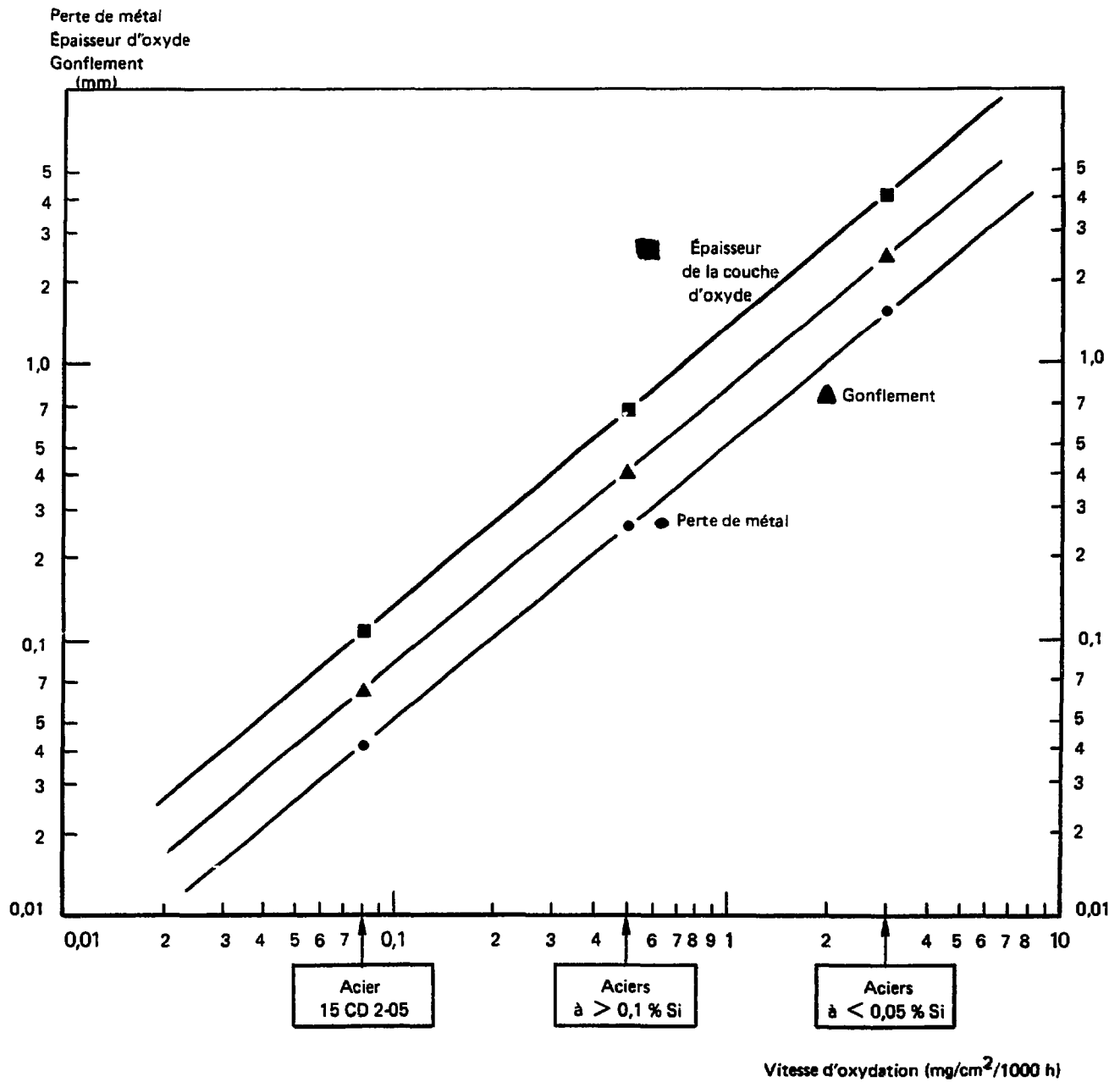


Figure 3 – État d'oxydation (perte de métal, épaisseur de la couche d'oxyde, gonflement) des trois classes d'aciers considérées, après 160 000 h dans le CO_2 à 400°C .

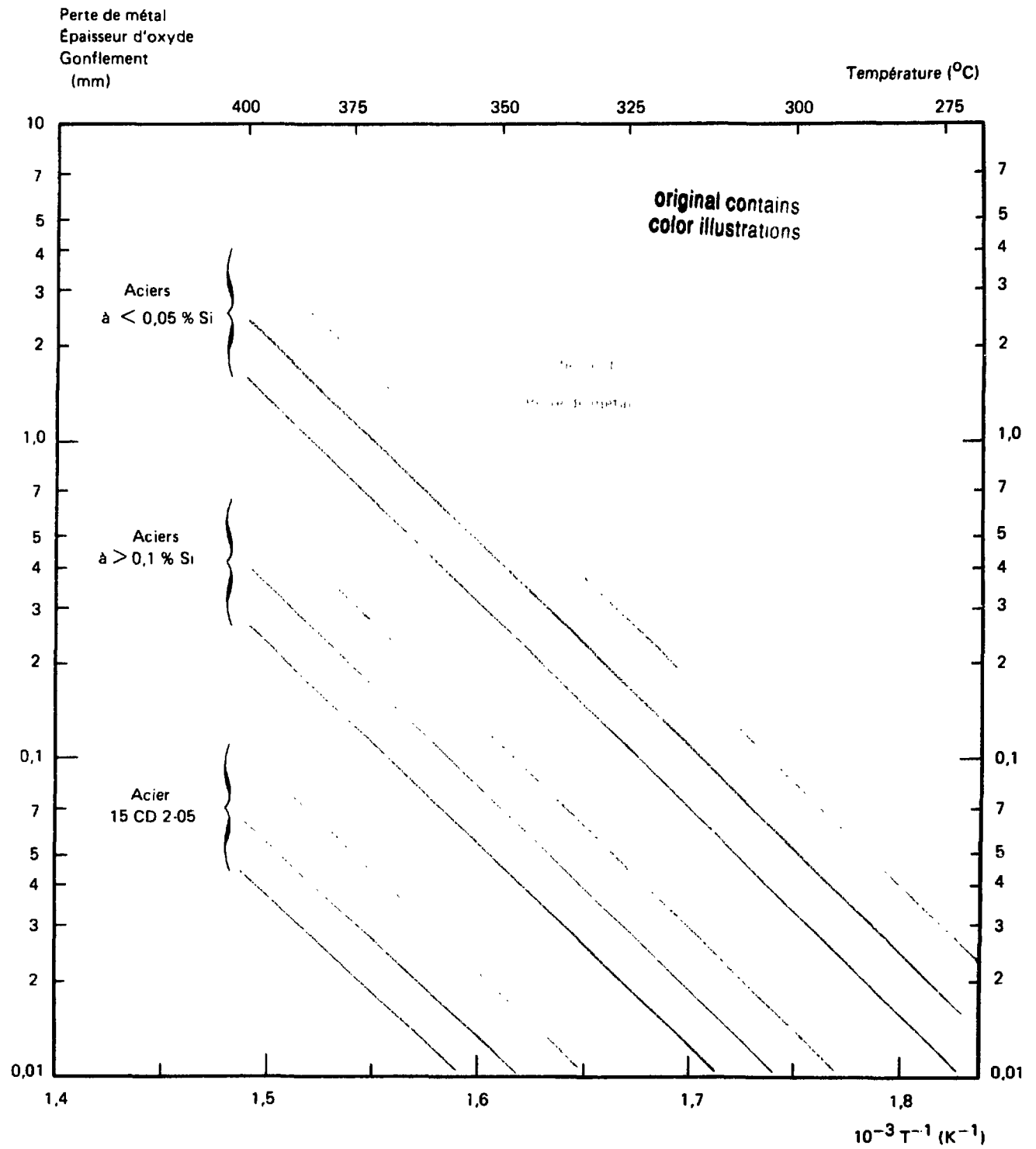


Figure 4 - Influence de la température sur l'état d'oxydation (perte de métal, épaisseur de la couche d'oxyde, gonflement) des trois classes d'aciers considérées, après 160 000 h dans le CO₂.

d'épaisseurs de la couche d'oxyde, observée sur des boulons en acier A42 et XC 18 du programme "monitoring" Bugey 1 [5].

2.3. Conséquences sur l'objet de l'étude

La présence d'une épaisse couche de magnétite sur les matériaux des structures internes rend délicate l'analyse des propres effets de la corrosion atmosphérique sur la tenue des aciers de base. Cette situation pose diverses questions concernant le rôle éventuellement protecteur de la couche, et l'évolution chimique et mécanique à l'atmosphère de la magnétite formée dans le CO₂.

La couche de magnétite aura très vraisemblablement un effet protecteur et ralentira la corrosion atmosphérique du métal sous-jacent ; on reviendra sur ce point au § 4.1. Cependant, certains arguments conduisent à nuancer ce jugement et à considérer également l'hypothèse, peut-être extrême, du rôle non protecteur de la couche de magnétite :

- La cinétique d'oxydation des aciers dans le CO₂ est linéaire et la couche formée est poreuse : il est donc possible que l'humidité présente dans le caisson puisse cheminer, à travers les pores ouverts de l'oxyde, jusqu'au métal de base et provoquer alors une corrosion de type "atmosphérique". Les produits de la corrosion atmosphérique du fer pourront, eux aussi, contribuer au gonflement des structures, en particulier dans des zones confinées telles qu'assemblages boulonnés ou assemblages soudés non étanches.

- La corrosion atmosphérique est parfois un moyen utilisé sur les chantiers pour éliminer, avant peinture, la couche de calamine formée sur les aciers non alliés au cours du laminage à chaud.

Cette seconde hypothèse - couche de magnétite non protectrice - conduit à analyser une situation certainement pénalisante pour le maintien de l'intégrité des structures pendant leur conservation. Elle devra être vérifiée par des essais permettant d'apprécier les vitesses de corrosion atmosphérique des aciers dans des conditions représentatives ainsi que par un programme de surveillance de la corrosion des structures après l'arrêt définitif des tranches.

La première partie de cette étude (§ 3) rassemble les connaissances nécessaires pour évaluer la corrosion atmosphérique des aciers non ou faiblement alliés, indépendamment du rôle de la couche de magnétite, en prenant en compte les effets des polluants, de l'hygrométrie et de la température. La seconde partie (§ 4) reviendra sur le rôle de la magnétite formée dans le CO₂ et abordera d'autres aspects de la corrosion atmosphérique spécifiques aux structures internes UNGG.

3. LA CORROSION ATMOSPHERIQUE DES ACIERS

3.1. Cinétiques de corrosion

La résistance à la corrosion atmosphérique des aciers non ou faiblement alliés dépend de l'influence de certains éléments, présents, en faibles teneurs, en tant qu'impuretés ou qu'éléments d'addition. Les éléments Cu, Cr, P et Si ont un effet bénéfique, à l'origine du développement des aciers dits "patinables" (ou à résistance améliorée à la corrosion atmosphérique). Le tableau III indique la composition chimique de tels aciers.

Du fait du grand nombre de nuances et de produits utilisés pour la construction des structures internes des réacteurs UNGG, les aciers des structures présentent vraisemblablement une résistance intrinsèque à la corrosion atmosphérique assez variable. Au vu de la composition chimique des produits utilisés, on constaterait sans doute que certains ont un comportement s'apparentant à celui des aciers doux, et d'autres le comportement d'aciers "patinables". Du point de vue de la corrosion atmosphérique, l'acier 15 CD 2-05 pourrait ainsi être considéré comme un acier "patinable" (tableau III).

Les résultats d'essais de corrosion atmosphérique rassemblés sur les figures 5 et 6 donnent des éléments d'appréciation sur la variabilité du comportement attendu des aciers des structures internes. Ils concernent trois classes d'aciers exposés pendant de très longues durées dans trois types d'atmosphères :

- atmosphère maritime : Kure Beach, à 250 m de l'Océan Atlantique,
- atmosphère rurale : Saylorburg, à 50 km au Nord de Bethlehem,
- atmosphère industrielle : Bethlehem, à 3 km des aciéries de la société Bethlehem Steels' ; Kearny, à 8 km à l'Ouest de Manhattan.

Les essais, de moindre durée, effectués en France par EDF [8, 9] conduisent à des résultats plus ou moins comparables pour les aciers non alliés (figure 7). Les écarts proviennent des différences de corrosivité des atmosphères d'essais. Pour un type d'atmosphère donné, il peut en effet exister des différences de comportement importantes : comparaison des résultats obtenus à 93-Saint-Denis et à 59-Auby pour une atmosphère qualifiée d'industrielle, à 63-Picherande et à 95-Bray et Lu pour une atmosphère qualifiée de rurale.

La corrosion atmosphérique des aciers non et faiblement alliés suit une loi exponentielle de la forme $\text{Corrosion} = A.t^B$, les valeurs des constantes A et B étant caractéristiques d'un acier et d'un environnement donnés (figure 8) [7, 10]. Les corrosions après de longues durées d'exposition peuvent donc être déduites de résultats de plus courte durée :

$$\log \delta_n = \log \delta_p + B \log (n/p)$$

δ_n et δ_p étant les pertes de métal après n et p années (figure 9) [11].

A titre indicatif, dans l'atmosphère faiblement corrosive de Picherande, la cinétique de corrosion des aciers non alliés suit la loi suivante :

TABLEAU III - COMPOSITION CHIMIQUE D'ACIERS A RÉSISTANCE AMÉLIORÉE
A LA CORROSION ATMOSPHÉRIQUE (% poids).

Spécification	C	S	P	Si	Mn	Cu	Cr	Ni	V	Mo	Zr
ASTM A242 - Type 1	≤ 0,15	≤ 0,05	≤ 0,15	-	≤ 1,00	≥ 0,20	-	-	-	-	-
ASTM A588 - Grade B	≤ 0,20	≤ 0,05	≤ 0,04	0,15 - 0,50	0,75 - 1,35	0,20 - 0,40	0,40 - 0,70	≤ 0,50	0,01 - 0,10	-	-
AFNOR NF A 35-502											
- E24W	≤ 0,13	≤ 0,035	≤ 0,040	0,10 - 0,40	0,20 - 0,60	0,20 - 0,50	0,40 - 0,80	≤ 0,65	-	-	-
- E36W A	≤ 0,12	≤ 0,040	0,07 - 0,15	0,20 - 0,75	≤ 1,00	0,25 - 0,55	0,30 - 1,25	≤ 0,65	-	-	-
B	≤ 0,19	≤ 0,040	≤ 0,040	≤ 0,50	≤ 1,50	0,20 - 0,55	0,40 - 0,80	≤ 0,65	-	≤ 0,30	≤ 0,15
AFNOR NF A36-206 NF A36-306 15 CD 2-05	≤ 0,20	≤ 0,035	≤ 0,035	0,10 - 0,35	0,45 - 0,95	-	0,35 - 0,65	0,40 - 0,60	≤ 0,04	-	-

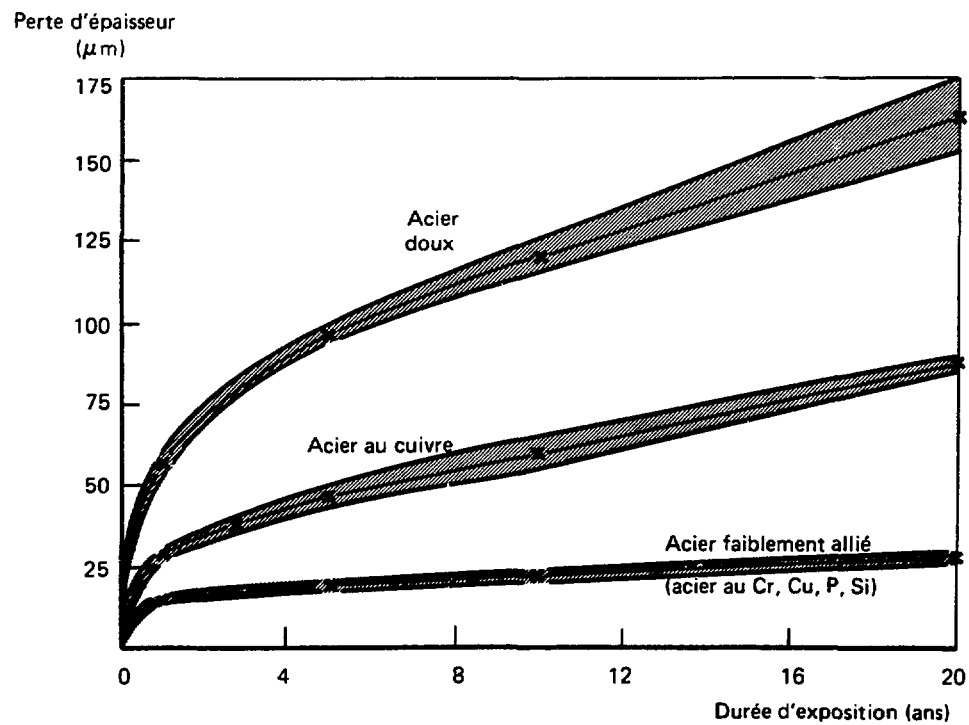
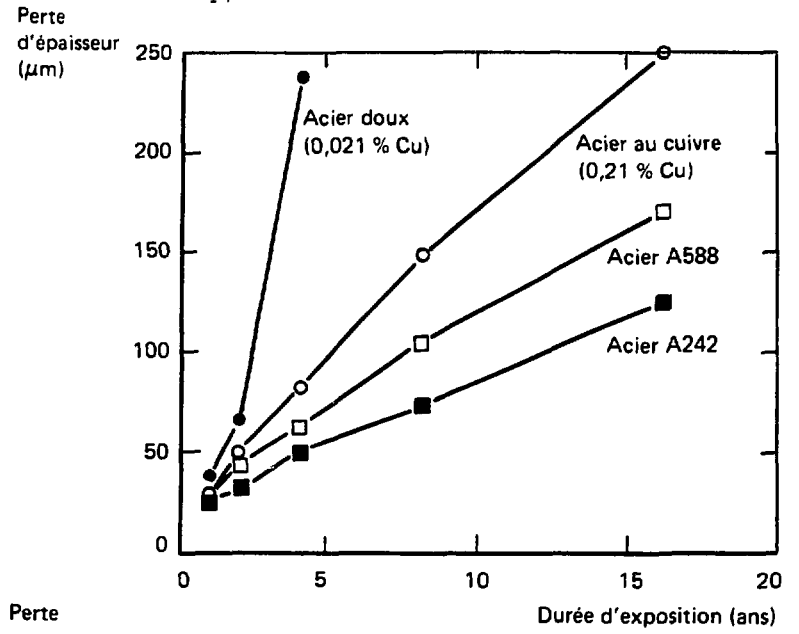
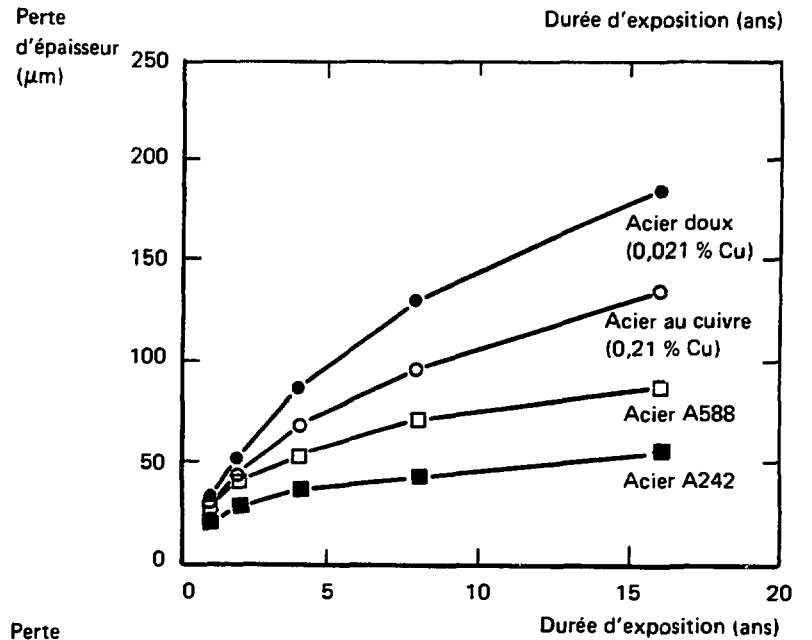


Figure 5 - Cinétique de corrosion de trois classes d'aciers dans l'atmosphère industrielle de Kearny, d'après [6].

a) Atmosphère maritime
(Kure Beach, NC)



b) Atmosphère rurale
(Saylorsburg, PA)



c) Atmosphère industrielle
(Bethlehem, PA)

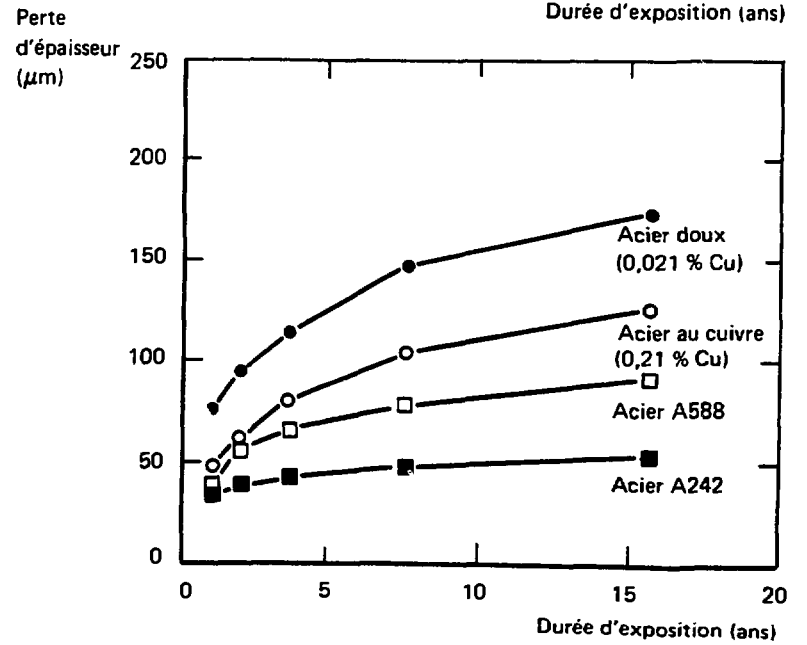


Figure 6 – Cinétiques de corrosion d'aciers non ou faiblement alliés dans diverses atmosphères ; d'après [7].

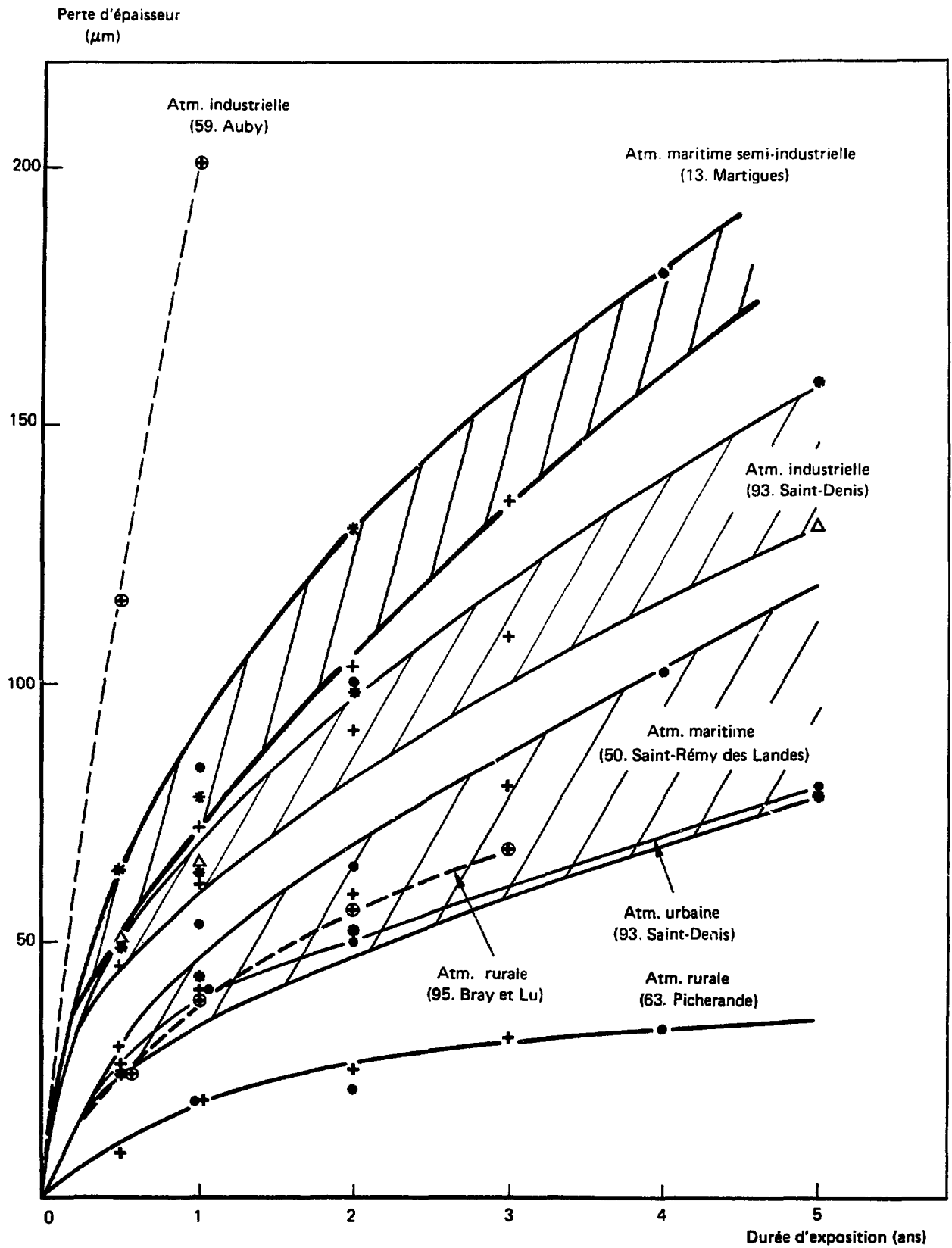
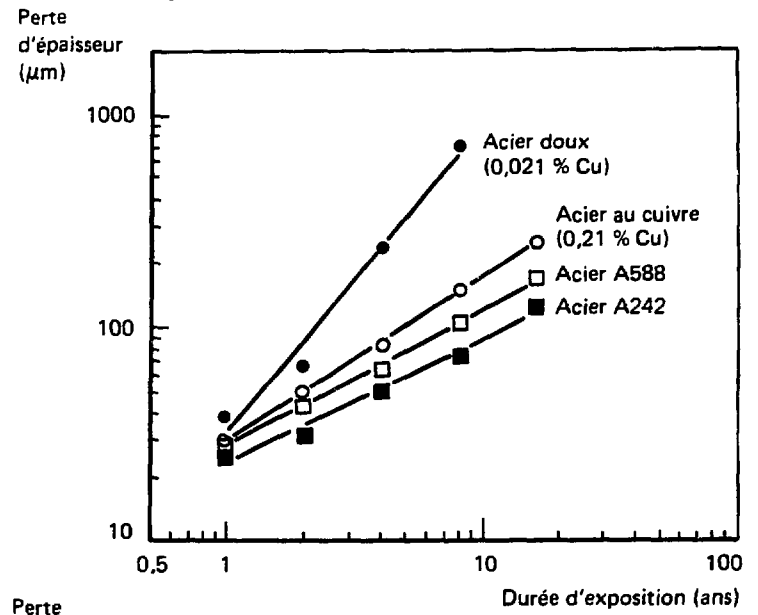


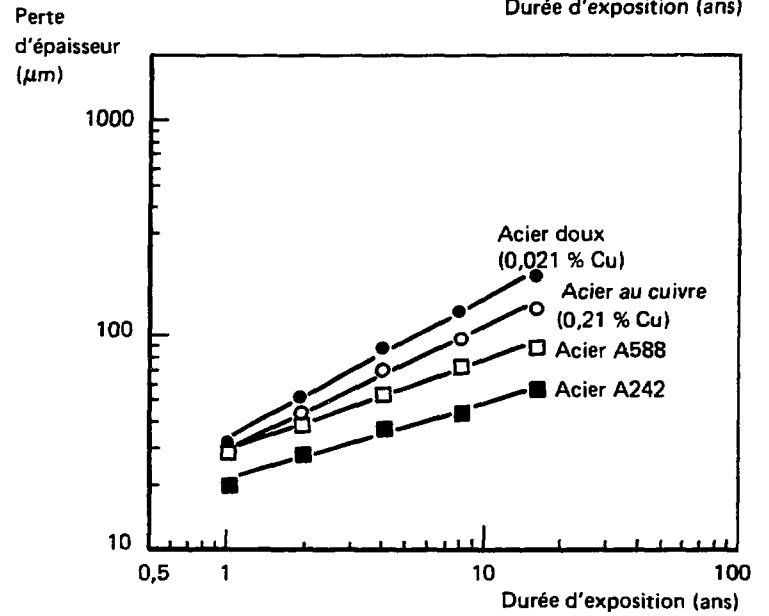
Figure 7 - Cinétiques de corrosion des aciers non alliés (E26-3, A37) dans quelques stations françaises [8, 9].

Période d'essai : ● 1987 - 90
+ ● 1971 - 74
● Δ 1966 - 69

a) Atmosphère maritime
(Kure Beach, NC)



b) Atmosphère rurale
(Saylorsburg, PA)



c) Atmosphère industrielle
(Bethlehem, PA)

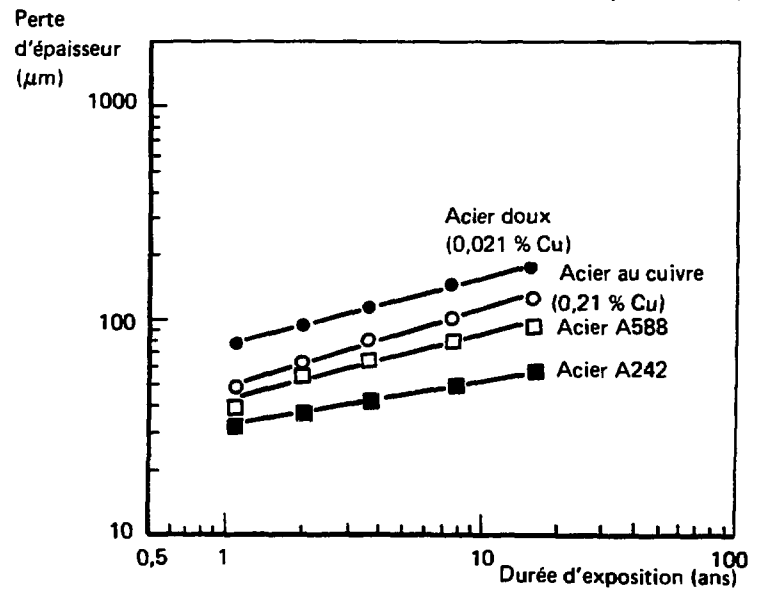


Figure 8 – Cinétiques de corrosion, en coordonnées bilogarithmiques, d'aciers non ou faiblement alliés dans diverses atmosphères ; d'après [7].

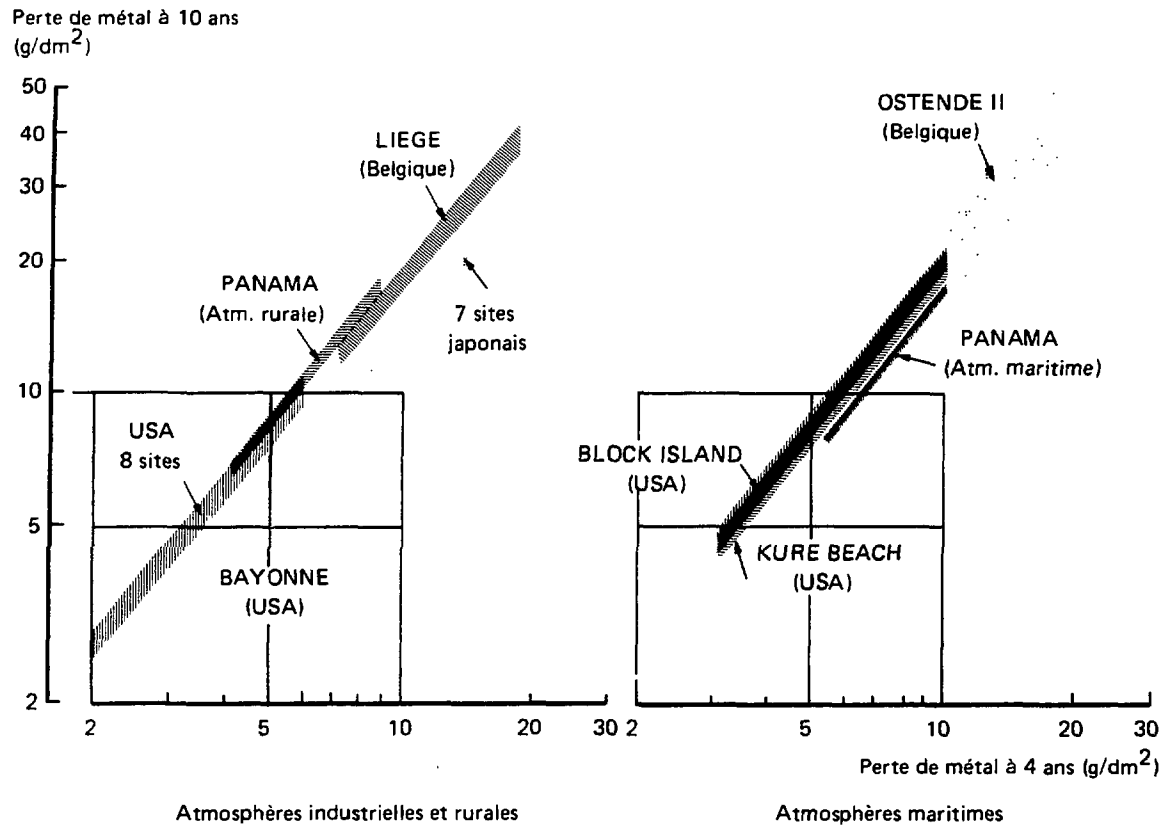


Figure 9 — Relations entre les pertes de métal de divers aciers après 4 et 10 ans d'exposition dans diverses atmosphères [11].

$$\delta (\mu\text{m}) = 19. t(\text{ans})^{0,40}$$

3.2. Morphologie de la couche d'oxyde

Malgré leurs différences de composition chimique, le fer, les aciers au carbone et les aciers faiblement alliés réagissent de la même façon avec une atmosphère corrosive, en formant pratiquement les mêmes types de produits. La principale différence concerne la morphologie de la couche d'oxyde [12-14 par exemple].

La composition et la structure des couches d'oxyde formées sur le fer et les aciers sont complexes et dépendent de nombreux facteurs ; le tableau IV liste les composés les plus fréquemment identifiés dans ces couches. On peut néanmoins considérer qu'elles sont constituées de deux principales sous-couches (figure 10) : la sous-couche interne est généralement constituée de FeOOH et de Fe₃O₄ (ou Fe(OH)₂), la sous-couche externe de FeOOH (goethite et/ou lépidocrocite) (ou Fe₂O₃). Sur le fer et les aciers au carbone, ces couches sont poreuses et peu adhérentes ; dans le cas des aciers faiblement alliés, la sous-couche interne est compacte et adhérente, et limite la diffusion de l'oxygène et de l'eau.

Les études sur la corrosion atmosphérique des aciers se sont assez peu intéressées aux propriétés physiques et mécaniques des couches d'oxyhydroxydes de fer. Dans le contexte de la présente étude, il serait nécessaire de connaître, outre la perte de métal due à la corrosion atmosphérique, le gonflement provoqué par les produits de corrosion, de façon à prévoir en particulier le comportement des assemblages des structures internes. On a suivi deux approches pour obtenir des éléments de réponse à cette question.

La première considère que le métal corrodé se transforme intégralement en oxyde adhérent, ce qui permet d'établir la relation suivante entre la perte de métal δ et l'épaisseur e_{ox} de la couche d'oxyde, supposé constitué de goethite FeOOH pour le présent calcul :

$$e_{ox} = \{ [FeOOH]/[Fe] \} \cdot (D_m/D_{ox}) \cdot \delta$$

où [FeOOH] et [Fe] sont les masses molaires de l'oxyde FeOOH (89) et du fer (56), D_m la densité de l'acier (7,9), D_{ox} celle de l'oxyde. La densité D_{ox} de l'oxyde peut être prise égale à 3,9 (densité de la goethite 4,3 ; porosité supposée de la couche d'oxyde : 10 %). L'application numérique de la relation précédente donne :

$$e_{ox} = 3,2 \delta$$

$$\text{Gonflement} = e_{ox} - \delta = 2,2 \delta$$

Dans le cas des aciers non alliés exposés à l'atmosphère de Picherande, on aurait :

$$\text{Gonflement} (\mu\text{m}) = 42. t(\text{ans})^{0,40}$$

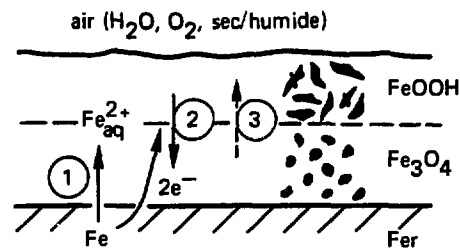
soit 73 μm au bout de 4 ans et 200 μm au bout de 50 ans.

La seconde démarche suivie pour estimer le gonflement repose sur les résultats des mesures de masse d'oxyde recouvrant les éprouvettes en acier au carbone mises en essai dans les quatre stations du Département (figure 11). L'épaisseur correspondante de la couche d'oxyde a été calculée en attribuant à l'oxyde une densité de 3,9. Pour les éprouvettes exposées en milieu

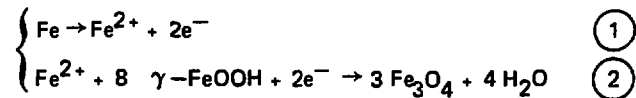
TABLEAU IV – COMPOSÉS ANALYSÉS PARMIS LES PRODUITS DE LA CORROSION DU FER EN AMBIANCE NATURELLE [14].

Composé	Valence	Structure cristalline	Formule	Exposition*
Oxydes et hydroxydes				
Hydroxyde ferreux	2	hex.	Fe(OH)_2	A
Magnétite	2,3	cub.	Fe_3O_4	A
Green rust I	2,3	trig., hex., rhom.	$\text{Fe}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}} \text{O}_x (\text{OH})_y$	A
Green rust II	2,3	hex.	$\text{Fe}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}} \text{O}_x (\text{OH})_y$	A
Maghémite	3	trig.	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	A, I
Oxyde ferrique	3	hex.	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	A
Hydroxyde ferrique	3	cub.	Fe(OH)_3	A
Goethite	3	orth.	$\alpha\text{-FeOOH}$	A, I
Lépidocrocite	3	orth.	$\gamma\text{-FeOOH}$	A
Feroxyhyte	3	hex.	$\delta\text{-FeOOH}$	A
Sulfates				
Szomolnokite	2	mon.	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	A
Rozénite	2	mon.	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	A
Mélanterite	2	mon.	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	A
Chlorures				
Lawrencite	2	trig.	FeCl_2	I
Chlorure ferreux ferrique	2,3	—	$\text{Fe}_4\text{Cl}_7(\text{OH})_7$	S
Oxychlorure ferrique	3	orth.	FeOCl	A
Nitrate				
Nitrate ferrique	3	mon.	$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	I
Carbonates				
Siderite (chalybite)	2	trig.	FeCO_3	A, I
Carbonate ferreux ferrique	2,3	hex.	$\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	A

*A : en atmosphère naturelle ; I : en intérieur ; S : en eau de mer.



Réduction de FeOOH



Réoxydation

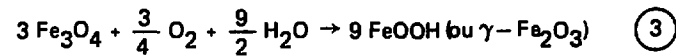


Figure 10 – Mécanisme électrochimique de la corrosion atmosphérique des aciers [13].

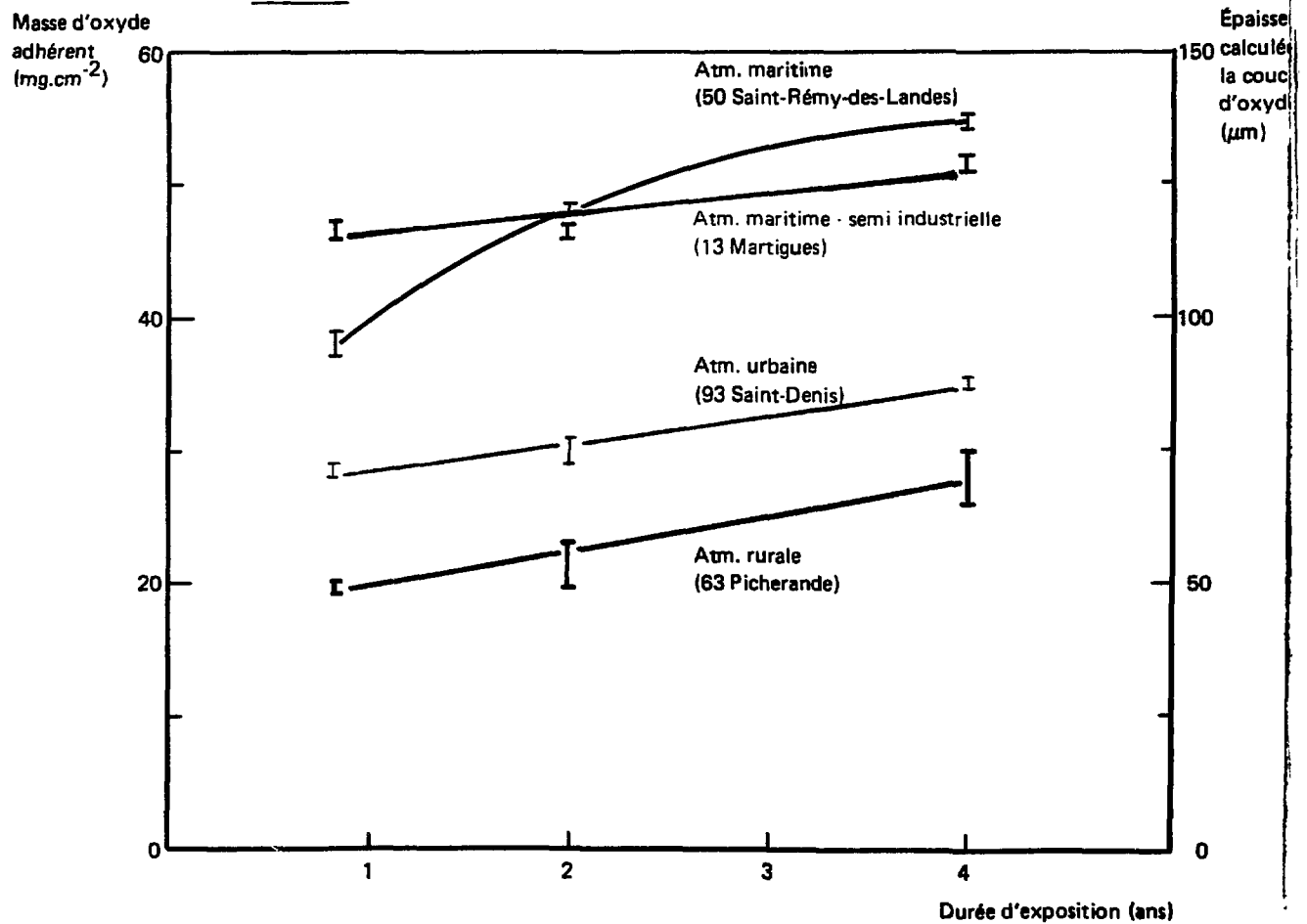


Figure 11 – Masse de la couche d'oxyde adhérent recouvrant les éprouvettes en acier au carbone exposées dans les quatre stations d'EDF-DER [9].

faiblement corrosif (Picherande), l'estimation aboutit à une épaisseur de couche de 70 μm après 4 ans.

Les deux calculs conduisent à des résultats en bon accord. Ils montrent en définitive que le gonflement dû aux produits de la corrosion atmosphérique est un phénomène à prendre en compte dans les zones confinées des assemblages des structures internes, même dans une atmosphère naturelle peu corrosive.

3.3. Influence des paramètres propres au milieu

3.3.1. Humidité relative

La vitesse de corrosion des aciers non et faiblement alliés est directement reliée à l'humidification des surfaces en contact avec l'atmosphère. Elle augmente fortement avec l'humidité relative du milieu au-dessus d'un seuil critique qui dépend des polluants présents dans l'atmosphère (figure 12).

Pratiquement, on admet généralement qu'une humidité relative inférieure à 60 % suffit à inhiber la corrosion. En fait, la valeur du seuil critique dépend fortement des propriétés hygroscopiques des produits de corrosion et des polluants déposés à la surface de l'acier (figure 13). Ainsi, en présence de chlorure de magnésium (situation correspondant à une exposition de bord de mer), la formation de la rouille n'est arrêtée que lorsque l'humidité relative de l'atmosphère est inférieure à 35 % (figures 12c et 13). Certains sels hygroscopiques peuvent avoir au contraire un effet passivant (nitrites, chromates, borates).

Nonobstant la nature des polluants déposés, on a l'habitude d'utiliser comme critère d'agressivité d'une atmosphère la durée de "mouillage" (durée de présence de l'humidité sur une surface), qu'on calcule à partir de données météorologiques. Il s'agit de la période cumulée pendant laquelle l'humidité relative moyenne est supérieure ou égale à 80 % et la température supérieure à 0°C. En France, en fonction des années et des sites, l'humidité relative moyenne annuelle varie entre 75 et 85 % et la durée de "mouillage" annuelle entre 3000 et 6000 h.

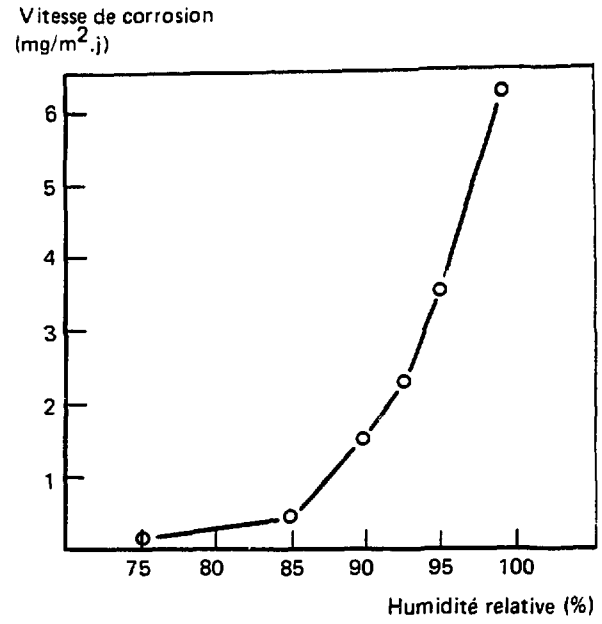
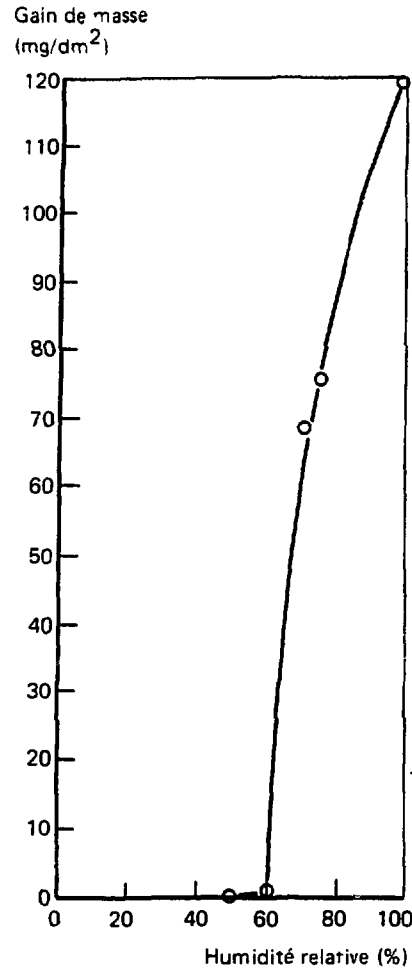
3.3.2. Température

L'influence de la température est complexe car elle intervient par deux effets antagonistes sur la vitesse de corrosion :

- elle augmente la vitesse des réactions électrochimiques et des processus de diffusion : sous humidité contrôlée, la température accélère légèrement la corrosion, une loi d'Arrhénius en exp $(-1000/T)$ est citée dans la littérature [19] ;

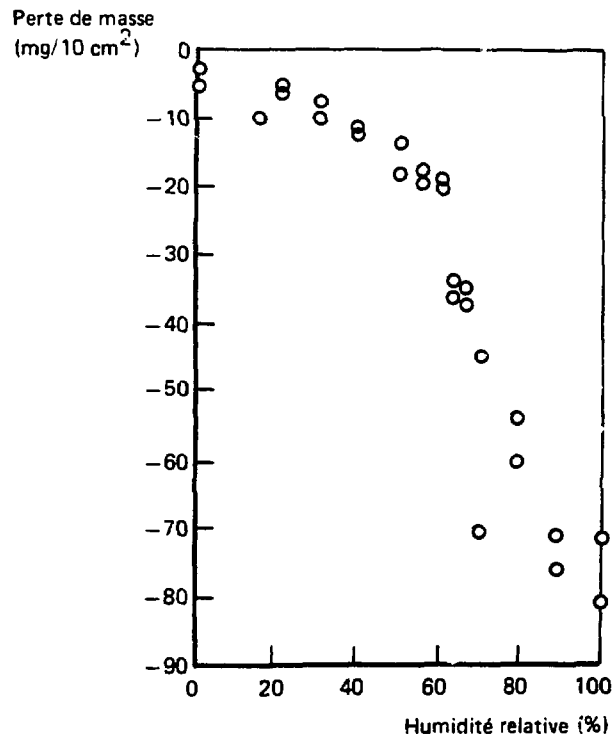
- elle diminue la présence d'humidité sur les surfaces ainsi que la solubilité de l'oxygène et des gaz corrosifs dans le film d'électrolyte.

Globalement, on considère qu'entre 0 et 30°C, l'influence de la température n'est pas déterminante dans les régions de climat tempéré.

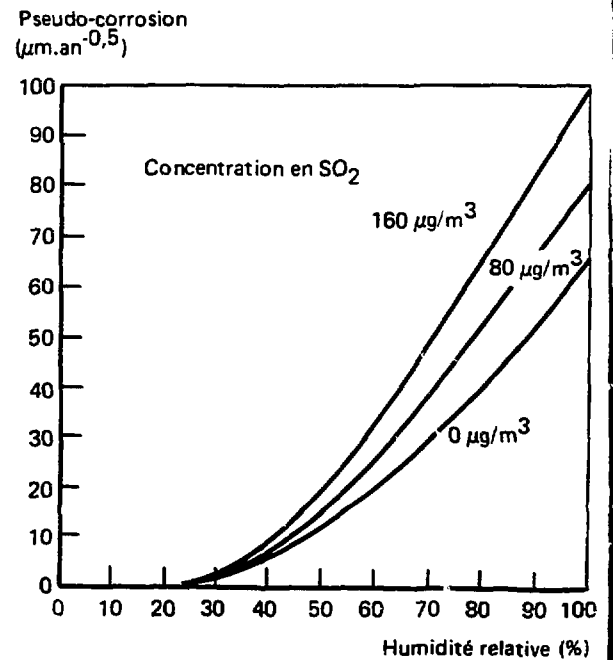


b) Vitesse de corrosion en fonction de l'humidité relative du laboratoire d'un acier non allié pré-exposé 1 mois en atmosphère urbaine [16]

← a) Corrosion du fer après 55 j dans l'air en présence de 0,01 % SO_2 [15]



c) Corrosion d'éprouvettes en acier non allié, polluées par du MgCl_2 , après 8 j dans l'air à 25°C [17]



d) Corrosion en fonction de la concentration en SO_2 et de l'humidité relative d'un acier non allié [18]

Figure 12 – Influence de l'humidité relative sur la corrosion atmosphérique du fer et des aciers non alliés.

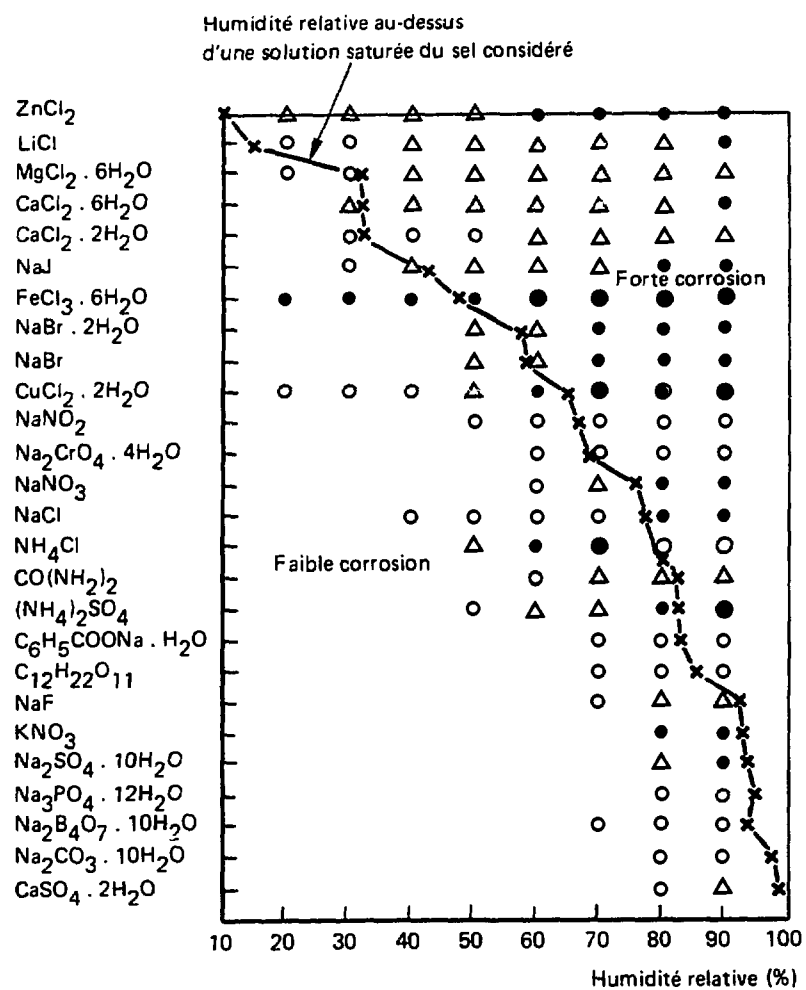


Figure 13 – Corrosivité à 20°C de différents sels vis-à-vis des aciers au carbone en fonction de l'humidité relative ; d'après [12] :

Perte de métal après 7 jours d'essai en laboratoire :

- 0-1 mg (absence de corrosion)
- △ 2.5 mg (très légère corrosion)
- 6-20 mg
- 21-100 mg
- > 100 mg.

3.3.3. Influence des polluants

Parmi les paramètres autres que l'humidité jouant un rôle important sur la corrosion atmosphérique des métaux, figurent les polluants du milieu : principalement le SO_2 , et les chlorures en atmosphère maritime. Le tableau V donne quelques exemples de lois de corrosion des aciers au carbone en fonction de ces paramètres. Pratiquement, on considère assez souvent que la corrosion des aciers dans les atmosphères autres que maritimes ne dépend que de la pollution en SO_2 (tableau VI). En atmosphère maritime, l'influence des chlorures diminue très rapidement avec la distance à la mer [26].

Pour les structures internes des réacteurs UNGG, on peut penser à une source de pollution particulière : le ciment provenant du caisson. Ce polluant a sans doute un effet favorable du fait de ses propriétés basiques. On explique ainsi que la corrosion puisse être plus faible en atmosphère industrielle proche d'une cimenterie que dans les atmosphères rurales [24].

Par ailleurs, on ne peut complètement exclure la possibilité de contacts entre la surface des aciers et les particules de graphite provenant de l'empilement. Le couplage galvanique qui naîtrait de tels contacts (la différence de potentiel entre les aciers au carbone et le graphite peut atteindre 1 V) provoquerait une corrosion de l'acier en forme de piqûres.

4. ASPECTS DE LA CORROSION SPECIFIQUES AUX STRUCTURES INTERNES UNGG

Le problème de la conservation des structures internes du caisson nécessite encore de s'interroger sur d'autres aspects de la corrosion atmosphérique, spécifiques au contexte de la présente étude.

4.1. Que va devenir la couche de magnétite ?

Exposée en atmosphère oxydante, la magnétite formée en milieu peu oxydant (CO_2) ou réducteur tend à s'oxyder en oxyhydroxyde ferrique. On explique ainsi l'oxydation de la magnétite formée en sous-couche interne lors de la corrosion atmosphérique des aciers non alliés (cf. figure 10). La vitesse de la réaction diminue avec le temps, l'oxyde ferrique formé faisant obstacle à la diffusion de l'oxygène nécessaire à cette oxydation ; il en résulte que Fe_3O_4 ne peut être totalement oxydé [27, 28]. L'oxyde ferrique qui se forme préférentiellement est la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la réaction étant réversible, c'est-à-dire $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pouvant se réduire en Fe_3O_4 dans des conditions réductrices. Ce modèle a été vérifié par divers auteurs ; ainsi, le CEBELCOR a observé que la couche de magnétite formée sur un acier au carbone dans une eau désaérée à 300°C s'oxyde superficiellement en oxyde ferrique $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par exposition à l'air à température ambiante [29]. La couche superficielle de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a un certain pouvoir protecteur.

TABLEAU V – INFLUENCE DES POLLUANTS SO₂ ET Cl⁻ SUR LA CORROSION ATMOSPHERIQUE DES ACIERS AU CARBONE. Les pertes de métal δ sont en μm, les durées en années.

Référence	Relation	Paramètres
Guttman et Sereda [20]	$\delta = 130 \cdot t_m^{0,7} \cdot [SO_2 + 1,78]$	SO ₂ : concentration en ppm t _m : durée de mouillage
Haynie et Upham [18]	$\delta = 325 \cdot t^{0,5} \exp \left(2,75 \cdot 10^{-3} SO_2 - \frac{163,2}{HR} \right)$	SO ₂ : concentration en μg/m ³ HR : humidité relative moyenne (%)
Kucera et Atteraas [21]	$\delta_{1 \text{ an}} = 22,4 + 0,67 SO_2$ $\delta_{4 \text{ ans}} = 37,0 + 2,34 SO_2$	SO ₂ : concentration en μg/m ³
Hakkarainen [22]	$\delta = 466 \cdot t_m^{0,66} [SO_2 + 0,048]$	SO ₂ : déposé en mg/m ² .j t _m : durée à HR > 85 %
Knotkova [23]	$\delta_{1 \text{ an}} = 7,3 + 0,5 SO_2$ $\delta_{4 \text{ ans}} = 20,3 + 1,0 SO_2$	SO ₂ : déposé en mg/m ² .j
Kucera et Atteraas [24]	$\delta = (14 + 0,77 SO_2 + 0,42 Cl) t^{0,59}$	SO ₂ : concentration en μg/m ³ Cl ⁻ : déposé en mg/m ² .j

TABLEAU VI – CORROSION DES ACIERS AU CARBONE ET DES ACIERS «PATINABLES» DANS DES ATMOSPHERES TYPES [12].

Type d'atmosphère	Pollution SO ₂ déposée (mg SO ₂ /m ² .j)	Vitesse de corrosion moyenne (μm/an)	
		Aciers au carbone	Aciers «patinables»
Rural	< 20	5 - 10	2 - 5
Urbain	20 - 110	10 - 30	2 - 6
Industriel	110 - 200	30 - 60	> 6 (23 [25])

En définitive, ces considérations permettent de penser que la couche de magnétite formée dans le CO₂ aura, malgré sa porosité, un effet "passivant" et ralentira de ce fait la corrosion atmosphérique du métal de base.

4.2. Corrosion dans une atmosphère humide permanente

La plupart des données du § 3 se rapportent à des essais de corrosion atmosphérique effectués en extérieur, dont les résultats moyennent les effets de périodes de condensation d'une humidité plus ou moins polluée et de périodes qu'on peut qualifier de sèches. En intérieur, l'alternance de périodes humides et sèches est moins marquée. Les structures internes des réacteurs UNGG pourraient ainsi se trouver d'une façon quasi permanente dans une atmosphère sèche ou humide.

On peut rapprocher la situation correspondant à une atmosphère humide permanente de celle que l'on rencontre par exemple dans la galerie humide ou la salle des vannes des barrages du Service de la Production Hydraulique. Les résultats des essais effectués par le Département au barrage de Chastang montrent que la corrosion de l'acier au carbone est alors très faible [30], nettement inférieure à celle mesurée en atmosphère rurale (tableau VII). Compte tenu de l'état de confinement des caissons UNGG, les aciers des structures devraient donc beaucoup moins se corroder que s'ils étaient soumis à des variations quotidiennes d'humidité et de température.

TABLEAU VII – CORROSION DE L'ACIER AU CARBONE E28-3 APRES UN AN D'EXPOSITION EN ATMOSPHERE HUMIDE (Période de tarage : 09/90 - 09/91) [30].

Station d'essai	Caractéristiques du milieu	Perte de métal (µm)	Masse d'oxyde (mg/cm ²)
Barrage de Chastang – galerie humide – salle des vannes	Eau de condensation pH 8,1 Résistivité : 8000 Ω.cm	3,0 2,1	2,5 1,7
Cambeyrac – dans l'eau de la Truyère	Eau de rivière pH 7,9 Résistivité : 18 000 Ω.cm	130	135
Martigues – dans l'eau de mer	Eau de mer pH 7,8 à 8,5 Résistivité : 20 à 30 Ω.cm	73	8
Picherande	Atmosphère rurale	14	15

4.3. Un risque de fissuration sous contrainte de la boulonnerie ?

Le gonflement provoqué par les produits de la corrosion atmosphérique produira des contraintes de tension sur les assemblages boulonnés et les assemblages soudés non étanches. Outre les effets purement mécaniques dus au gonflement, la question d'un risque éventuel de fissuration sous contrainte peut se poser, surtout pour les aciers à hautes caractéristiques mécaniques utilisés comme matériaux de boulonnerie. Sur la centrale de Saint Laurent A1, les aciers de boulonnerie (25 CDV 4-10, XC 32) ont une limite d'élasticité supérieure à 700 MPa (cf. tableau I).

4.3.1. Fragilisation par l'hydrogène

Les aciers à hautes caractéristiques mécaniques sont réputés pour être sensibles à la fragilisation par l'hydrogène. Ce mécanisme de fissuration sous contrainte se produit en présence de chlorures (dans l'eau de mer par exemple), voire dans l'eau pure pour les aciers de limite d'élasticité supérieure à 1200 MPa (figure 14). La fragilisation par l'hydrogène n'est pas identifiée comme une cause de rupture des aciers au carbone et des aciers faiblement alliés de limite d'élasticité ≤ 700 MPa dans les atmosphères maritimes et dans l'eau de mer [31].

L'absence de pollution des structures internes par les chlorures d'une part, le niveau modéré des caractéristiques de traction des aciers de boulonnerie utilisés d'autre part permettent d'exclure un risque de fragilisation par l'hydrogène.

4.3.2. Corrosion sous contrainte

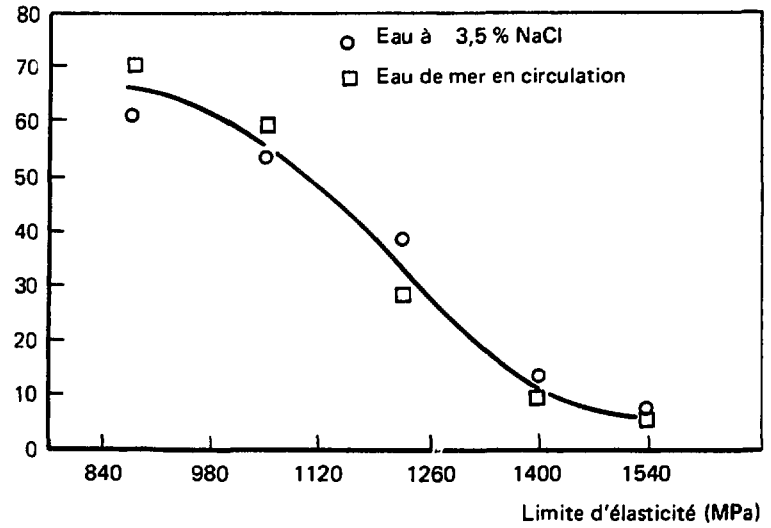
Le risque de corrosion sous contrainte n'est à considérer que dans des milieux particuliers, en présence de nitrates ou d'hydroxydes notamment. Dans les atmosphères humides polluées par du SO_2 , même les aciers à très hautes caractéristiques mécaniques sont peu sensibles à la corrosion sous contrainte et à la fatigue corrosion ; ainsi, pour un acier 40 NCD 7 (AISI 4340), de limite d'élasticité 1240 MPa et de K_{Ic} dans l'air 78 MPa $\sqrt{\text{m}}$, le facteur d'intensité de contrainte K_{IcSC} est de 70 MPa $\sqrt{\text{m}}$ pour une atmosphère à 100 % d'humidité relative polluée par 1000 ppm de SO_2 [32].

On notera encore qu'après 80 ans d'exposition dans l'atmosphère de New York, les expertises faites sur des brins de câble du pont de Williamsburg n'ont mis en évidence aucune preuve de fissuration sous contrainte ; certains des brins étaient pourtant fortement corrodés, et certains rompus [33].

4.4. Protection par un inhibiteur volatil ?

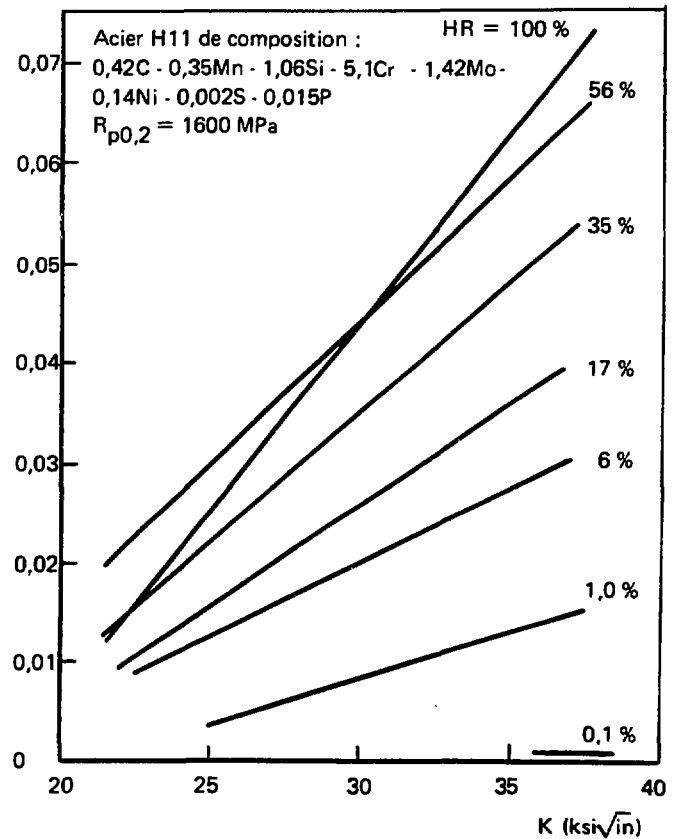
La littérature sur le sujet est très vaste mais ne donne pas d'élément suffisamment en rapport avec le problème considéré, compte tenu des volumes à protéger et des fuites du caisson (aujourd'hui estimées à 2-3 m³/h [34]). Dans le cas présent, l'étanchéité du caisson ne pouvant

Seuil de propagation rapide
vis-à-vis de la fragilisation
par l'hydrogène
 K_{IFPH} (ksi \sqrt{in})



a) Acier 40 NCD 7 (AISI 4340) - Influence de la limite d'élasticité

Vitesse de propagation
de la fissuration
(in.min $^{-1}$)



b) Acier de $R_{p0,2} = 1600$ MPa - Influence du facteur d'intensité de contrainte K et du taux d'humidité relative HR

être garantie, l'utilisation d'inhibiteurs ne serait sans doute pas efficace ou nécessiterait des rechargements fréquents et réguliers [35].

On retiendra par ailleurs que l'utilisation d'inhibiteurs pour la réhabilitation d'ouvrages métalliques n'est pas souvent recommandée. On craint une mauvaise pénétration de l'inhibiteur jusqu'au métal à protéger et d'accroître le risque de corrosion sous contrainte si l'inhibiteur est appliqué en trop faibles concentrations [36].

5. CONCLUSION

La mise à l'arrêt définitif des réacteurs UNGG pose à EDF le problème de la tenue à la corrosion atmosphérique des structures internes des caissons pendant leur conservation avant démantèlement. La présente expertise, effectuée à la demande de la Direction de l'Équipement (CNIPE), a considéré deux types de situations en fonction du rôle joué par la couche de magnétite formée dans le CO₂ et de l'humidité contenue dans le caisson.

La situation de référence examinée n'attribue pas d'effet protecteur à la couche de magnétite, du fait de sa porosité, et assimile l'ambiance du caisson à une atmosphère faiblement corrosive de type rural. Avec ces hypothèses, la corrosion des aciers après 50 ans de conservation est estimée à environ 0,1 mm et le gonflement dû aux produits de la corrosion atmosphérique à 0,2 mm.

La corrosion sera en fait vraisemblablement plus faible pour deux principales raisons :

- la couche de magnétite s'oxydant superficiellement en oxyde ferrique aura un effet relativement protecteur et ralentira la corrosion atmosphérique du métal de base,
- l'état de confinement des caissons devrait éviter toute variation d'humidité et de température.

Le risque de fissuration de la boulonnerie par fragilisation par l'hydrogène ou corrosion sous contrainte devrait être exclu.

L'utilisation d'inhibiteurs volatils pour la protection des structures internes ne serait vraisemblablement pas efficace.

Ces premières conclusions devront être vérifiées par des essais de corrosion permettant de préciser l'influence de la couche de magnétite, ainsi que par un programme de surveillance de la corrosion des structures après l'arrêt définitif des réacteurs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. BOUDOURESQUES, L. PATARIN - "Réacteurs à uranium naturel-graphite-gaz", Techniques de l'ingénieur Génie Nucléaire, B 3180, 1979.
- [2] R. CAULIER - "Centrale de Saint Laurent des Eaux tranche A1. Principales caractéristiques des matériaux des structures internes du caisson", Note EK M.CN.90131A du 30 janvier 1991.
- [3] J.R. DONATI, J. GARAUD - "Electricité de France work on the mild steel CO₂ corrosion problem", BNES International Conference on corrosion of steels in CO₂, septembre 1974, p 28.
- [4] J.R. DONATI - "Essais de corrosion d'aciers dans le CO₂. Rapport final", Procès-verbal EDF/EMA n° D 379 du 15 septembre 1977.
- [5] CPN du Bugey - "Note de synthèse pour la surveillance des aciers dans le réacteur Bugey 1", Note D.5111/NT/002 indice 3 du 27 novembre 1989.
- [6] C.P. LARRABEE, S.K. COBURN - "The atmospheric corrosion of steels as influenced by changes in chemical composition", First Int. Congress on Metallic Corrosion, Londres, 10-15 avril 1961, Butterworths, 1962, p. 276.
- [7] C.R. SHASTRY, J.J. FRIEL, H.E. TOWNSEND - "Sixteen-year atmospheric corrosion performance of weathering steels in marine, rural and industrial environments", in Degradation of Metals in the Atmosphere, ASTM STP 965, 1988, p. 5.
- [8] J. LEGRAND
 a) "Essais de corrosion en atmosphères naturelles d'éprouvettes d'acier doux et d'aciers de construction au cuivre-phosphore", Procès-verbal EDF/EMA n° D 162 du 30 décembre 1970.
 b) "Essais de corrosion en atmosphères naturelles d'éprouvettes d'acier doux, d'aciers de construction faiblement alliés et d'aciers fortement alliés", Procès-verbal EDF/EMA n° D 207 du 14 octobre 1971.
 c) "Tarage de l'agressivité des stations d'exposition en atmosphères naturelles et synthétiques. 3ème partie : Essais en atmosphères naturelles", Procès-verbal EDF/EMA n° D 337 du 22 septembre 1975.
- [9] A. GUYONVARCH - "Programme international ISOCORRAG. Résultats des essais de tarage des atmosphères des 4 stations d'exposition du département EMA", Rapports EDF/EMA n° G 338 du 24 avril 1989, NTE 1215-A du 8 avril 1991 ; rapport de synthèse à paraître.
- [10] M. POURBAIX, A. POURBAIX - "Recent progress in atmospheric corrosion testing", Corrosion 45, 71 (1989) ; "Actions de recherche CECA pendant la période 1965 à 1977 sur la corrosion du fer et des aciers", Rapport technique du CEBELCOR, Vol 133, RT.243.
- [11] A.A. BRAGARD, H.E. BONNARENS - "Prediction at long terms of the atmospheric corrosion of structural steels from short-term experimental data", in Atmospheric Corrosion of Metals, ASTM STP 767, 1982, p. 339.
- [12] V. KUCERA, E. MATTSSON - "Atmospheric corrosion", in Corrosion Mechanisms, éd. F. Mansfield, 1987, p. 211-284
- [13] T. MISAWA - "Corrosion science of iron and weathering-steel rusting", Corrosion Engineering 32, 657 (1983) ; 37, 441 (1988).
- [14] T.E. GRAEDEL, R.P. FRANKENTHAL - "Corrosion mechanisms for iron and low alloy steels exposed to the atmosphere", J. Electrochem. Soc. 137, 2385 (1990).

- [15] H.H. UHLIG - in Corrosion and corrosion control, John Wiley, 1971, p. 173.
- [16] G. SCHIKORR - Werkstoffe und Korrosion 14, 69 (1963).
- [17] U.R. EVANS, C.A. TAYLOR - Corrosion Science 12, 227 (1973).
- [18] F.H. HAYNIE, J.B. UPHAM - "Correlation between corrosion behavior of steel and atmospheric pollution data", in Corrosion in Natural Environments, ASTM STP 558, 1974, p. 33.
- [19] F.H. HAYNIE - "Evaluation of the effects of microclimate differences on corrosion", in Corrosion in Natural Environments, ASTM STP 558, 1974, p. 286.
- [20] H. GUTTMAN, P.J. SEREDA - "Measurement of atmospheric factors affecting the corrosion of metals", in Metal Corrosion in the Atmosphere, ASTM STP 435, 1968, p. 326.
- [21] S. HAAGENRUD, V. KUCERA, L. ATTERAAS - "Atmospheric corrosion of unalloyed steel and zinc-4 years' exposure at test sites in Scandinavia", Proceedings of the 9th Scandinavian Corrosion Congress, Copenhagen, 1983, p. 257.
- [22] T. HAKKARAINEN, S. YLASAARI - in Atmospheric Corrosion, éd. W.H. Ailor, John Wiley, 1982.
- [23] D. KNOTKOVA, J. GULLMAN, P. HOLLER, V. KUCERA - "Assessment of corrosivity by short-term atmospheric field tests of technically important metals", Proceedings 9th Int. Congress on Metallic Corrosion, 1984, Toronto, Vol 3, p. 198.
- [24] V. KUCERA, S. HAAGENRUD, L. ATTERAAS, J. GULLMAN - "Corrosion of steel and zinc in Scandinavia with respect to the classification of the corrosivity of atmospheres", in Degradation of Metals in the Atmosphere, ASTM STP 965, 1988, p. 264.
- [25] D. KNOTKOVA-CERMAKOVA, J. VLCKOVA, J. HONZAK - "Atmospheric corrosion of weathering steels", in Atmospheric Corrosion of Metals, ASTM STP 767, 1982, p. 7.
- [26] P.J. SEREDA - "Weather factors affecting corrosion of metals", in Corrosion in Natural Environments, ASTM STP 558, 1974, p. 7.
- [27] M. STRATMANN, K. BOHNENKAMP, H.J. ENGELL - "An electrochemical study of phase-transitions in rust layers", Corrosion Science 23, 969 (1983).
- [28] A. KUCH - "Investigations on the reduction and re-oxidation kinetics of iron(III) oxide scales formed in waters", Corrosion Science 28, 221 (1988).
- [29] J. VAN MUYLDER - "Etude électrochimique de l'oxydation du fer par l'eau en présence d'oxygène", Rapport technique du CEBELCOR Vol 126, RT.223, mars 1975.
- [30] A. GUYONVARCH - Résultats non publiés.
- [31] C.S. CARTER, M.V. HYATT - "Review of stress corrosion cracking in low alloy steels with yield strengths below 150 ksi", in Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys, Nace, 1977, p. 524.
- [32] M. KHOBAIB, F.C. CHANG, E.E. KEPPLER, C.T. LYNCH - "Accelerated atmospheric-corrosion testing", in Atmospheric Corrosion of Metals, ASTM STP 767, 1982, p. 374.

- [33] L.E. EISELSTEIN, R.D. CALIGIURI - "Atmospheric corrosion of the suspension cables on the Williamsburg bridge", in Degradation of Metals in the Atmosphere, ASTM STP 965, 1988, p. 78.
- [34] G. CORDIER, R. CAULIER - Information donnée au cours de la réunion du 13 mars 1991 aux Renardières.
- [35] J. LEGRAND - "Etude de la protection de surface d'acier par des inhibiteurs volatils dans des conditions de chantier", Procès-verbal EDF/EMA n° D 427 du 3 mai 1979.
- [36] C. FIAUD - Communication personnelle, novembre 1990.