



Corrosion et altération des matériaux du nucléaire

Damien Feron, Cécile Richet, Bernard Bonin

► **To cite this version:**

Damien Feron, Cécile Richet, Bernard Bonin. Corrosion et altération des matériaux du nucléaire. CEA Saclay; Groupe Moniteur, 2010, E-den, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA, 9782281113686. <cea-01153155>

HAL Id: cea-01153155

<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-01153155>

Submitted on 19 May 2015

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.

Commissariat à l'énergie atomique

e-den

Une monographie de la Direction
de l'énergie nucléaire

La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire



Monographies DEN

Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire
Commissariat à l'énergie atomique,
91191 Gif-sur-Yvette Cedex
Tél. : 01 64 50 10 00

Comité scientifique

Michel Beauvy, Georges Berthoud, Mireille Defranceschi,
Gérard Ducros, Damien Féron, Yannick Guérin, Christian Latgé,
Yves Limoge, Charles Madic †, Gérard Santarini,
Jean-Marie Seiler, Étienne Vernaz, Directeurs de Recherche.

Responsables de thème : Damien Féron, Cécile Richet.

Ont participé à la rédaction de cette monographie :

Frédéric Angeli, Fabienne Audubert, M. Balat-Puichelin, Fanny Balbaud, Benoît Bary, Christian Bataillon, Nathalie Bertrand, Bernard Bonin, Jean-Philippe Bossis, Vincent Bouineau, Frédéric Bouyer, Céline Cabet, Jacques Chêne, Guillaume de Combarieu, Catherine Corbel, Jean-Louis Courouau, Nicolas Dacheux, Philippe Deloffre, Xavier Deschanel, Clara Desgranges, Philippe Dubuisson, Stéphanie Fabre, Damien Féron, Catherine Fillet, Lionel Fournier, Pierre Frugier, Christophe Gallé, Grégory Geneste, Stéphane Gin, Joël Godlewski, Nicole Godon, Catherine Guerre, Emmanuel Herms, Valérie L'Hostis, Anne Jestin, Michel Jullien, Pierre Laghoutaris, Jean-Eric Lartigue, Christian Latgé, Patrick Le Bescop, Marie Libert, A. Maître, Loïc Marchetti, Laurent Maréchal, Laure Martinelli, Yves Minet, Frédéric Nguyen, Dominique Pêcheur, Michel Pelletier, Stéphane Perrin, Hugues Peycelon, Christian Phalippou, Stéphane Poyet, Olivier Raquet, Cécile Richet, Jean-Charles Robin, Fabien Rouillard, Gérard Santarini, Michel Schlegel, Anne Terlain, Pascal Thouvenot, Marc Tupin, Aurélie Verney-Carron, Dominique You.

Directeur de la Publication : Christophe Béhar.

Comité éditorial : Bernard Bonin (Rédacteur en chef),
Bernard Bouquin, Martine Dozol, Michaël Lecomte, Alain Forestier.

Administrateur : Fanny Bazile.

Éditeur : Jean-François Parisot.

Maquette : Pierre Finot.

Correspondance : la correspondance peut être adressée
à l'Éditeur ou à CEA / DEN Direction scientifique, CEA Saclay
91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Tél. : 01 69 08 16 75

© CEA Saclay et Groupe Moniteur (Éditions du Moniteur),
Paris, 2010

ISBN 978-2-281-11368-6
ISSN en cours

La reproduction des informations contenues dans ce document
est libre de tous droits, sous réserve de l'accord de la rédaction
et de la mention d'origine.

En couverture : vitrail de l'église Notre-Dame des Passes,
Le Moulleau (Gironde).

Commissariat à l'énergie atomique

e-den

Une monographie de la Direction
de l'énergie nucléaire

La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire

Préface

Après un départ fulgurant au cours des années 50, où elle représentait pour beaucoup l'espoir d'une source d'énergie inépuisable et à coût compétitif, l'énergie nucléaire a connu, dans les années 80-90, un rejet de la part d'une majorité de l'opinion publique dans plusieurs pays occidentaux, rejet qui a conduit à un brutal coup d'arrêt de son développement.

En effet, si les chocs pétroliers des années 1973 et 1979 ont marqué le début de programmes d'équipements massifs dans quelques pays lourdement pénalisés par les importations de pétrole – comme la France et le Japon –, ils ont paradoxalement été suivis d'une interruption des investissements nucléaires aux États-Unis d'abord, puis en Europe occidentale. Pourtant, les tensions répétées sur le marché du pétrole et le début des inquiétudes sur le caractère épuisable des ressources naturelles auraient dû, au contraire, les renforcer.

Les raisons de cette pause sont certainement multiples et s'expliquent, en partie, par les accidents de Three Mile Island, en 1979, et de Tchernobyl, en 1986, qui eurent un fort impact sur les opinions publiques. Par ailleurs, les mouvements écologistes et les partis Verts firent de la contestation de l'énergie nucléaire un des thèmes principaux de leurs programmes, fortement relayée par la presse.

En France, alors que l'implantation des centrales nucléaires n'avait pas, à une exception près, suscité de véritable débat dans la population, une attitude de refus s'est fait jour à la fin des années 80 sur la question des déchets nucléaires. Face aux difficultés croissantes rencontrées par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA), à la recherche d'un site pour l'implantation d'un laboratoire souterrain, le gouvernement de l'époque décidait de suspendre les travaux, établissait un moratoire d'un an et saisissait du problème l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (OPECST).

En reprenant l'essentiel des recommandations de l'Office, notamment la définition d'un programme de recherche diversifié, mais aussi les prémices d'un dialogue démocratique avec les populations concernées, la loi du 30 décembre 1991 sur la gestion des déchets nucléaires a largement contribué à apaiser le débat. Après quinze ans de recherches sur les différentes solutions de gestion à long terme des déchets radioactifs, la loi du 28 juin 2006 a permis d'établir le cadre d'ensemble de cette gestion désormais admise comme une nécessité.

Ce début de siècle est, en outre, marqué par une prise de conscience collective que la réponse aux besoins en énergie de notre génération ne peut pas se concevoir sans tenir compte du respect de l'environnement et sans préserver le droit des générations futures à satisfaire ces mêmes besoins. C'est le concept du développement durable auquel notre société sera inévitablement confrontée.

L'origine anthropique du réchauffement de la planète, sous l'effet de l'accroissement considérable des rejets de gaz à effet de serre, n'est plus aujourd'hui contestée. Seules l'ampleur et les conséquences de ce réchauffement font encore l'objet de débats. Les pays industrialisés, qui sont en grande partie à l'origine de la situation actuelle, ont une respon-

sabilité particulière qui doit les inciter à diminuer de manière volontariste les émissions de ces gaz. L'énergie nucléaire, qui échappe par nature à ce type d'émission, tout en étant capable de produire une énergie relativement abondante, fiable et économiquement compétitive, doit donc tout naturellement s'imposer.

Même si la situation mondiale reste encore contrastée, et plus particulièrement en Europe, plusieurs pays (Chine, Corée-du-Sud, Finlande, Inde, Afrique du Sud...) ont d'ores et déjà décidé d'investir fortement dans le développement de cette énergie. D'autres sont sur le point de franchir le pas, notamment la Grande-Bretagne et les États-Unis qui paraissent déterminés à lancer, avant la fin de la décennie, des projets de construction de nouvelles centrales nucléaires, un processus interrompu depuis trente ans.

En France, à la suite du débat national sur les énergies qui s'est tenu au premier semestre 2003, la loi d'orientation sur l'énergie adoptée en juin 2005 a consacré la décision de construire un réacteur démonstrateur EPR pour préparer la relève des centrales actuellement en service.

De nombreux signes donnent ainsi à penser qu'une relance de l'énergie nucléaire est en train de se produire à l'échelle mondiale. Néanmoins, l'avenir du nucléaire dans notre pays, comme dans d'autres, dépendra beaucoup de sa capacité à traiter correctement les deux préoccupations suivantes :

- la première touche à son acceptabilité sociale ; il importe que l'utilisation du nucléaire se fasse dans des conditions de sûreté et de sécurité optimales, en produisant un minimum de déchets ultimes et que ceux-ci soient parfaitement maîtrisés au plan de leur impact éventuel sur la santé et sur l'environnement ;

- la seconde concerne la disponibilité de ses ressources ; il est important de garantir l'approvisionnement en combustible sur le long terme, en préparant le recours à des filières plus économes de la matière fissile naturelle et surtout plus indépendantes des fluctuations de ses marchés.

Ces sujets sont au cœur des missions de la Direction de l'énergie nucléaire du CEA. Celle-ci est, en effet, un acteur majeur de la recherche visant à soutenir l'industrie nucléaire dans l'amélioration de la sûreté et de la compétitivité des réacteurs, à fournir aux Pouvoirs publics les éléments de choix sur la gestion à long terme des déchets nucléaires et, enfin, à développer les systèmes nucléaires du futur. Ces systèmes, essentiellement les réacteurs à neutrons rapides, sont porteurs d'améliorations très prometteuses sur le plan de la gestion des déchets et de l'utilisation des matières premières.

Étant un fervent partisan d'une diffusion de la connaissance scientifique et technique la plus large possible, il me paraît de première importance que ces travaux de recherche, qui font appel à une grande diversité de disciplines scientifiques et qui se situent souvent au meilleur niveau mondial, soient présentés et expliqués à tous ceux qui souhaitent forger leur propre opinion sur l'énergie nucléaire. C'est pourquoi je salue avec une sincère satisfaction la publication de ces monographies DEN dont la consultation attentive sera très certainement une source incomparable d'informations pour leurs lecteurs que j'espère nombreux.

Je remercie tous ceux, chercheurs et ingénieurs, qui en contribuant à la réalisation de ce dossier, ont eu à cœur de faire partager leur expérience et leur savoir.

Bernard BIGOT,
Administrateur général du CEA

Introduction

Contexte, enjeux et objectifs

Afin de maintenir sa compétitivité économique, tout en répondant aux exigences de la sûreté, l'industrie du nucléaire travaille sur l'amélioration et l'optimisation des performances et de la durabilité de ses installations (limitation de la maintenance, allongement de la durée de vie, maintien des propriétés dans le temps ...).

Qu'il s'agisse d'alliages métalliques, de bétons, de verres ou de bitumes, les matériaux utilisés dans l'industrie nucléaire s'altèrent plus ou moins rapidement au contact du milieu dans lequel ils se trouvent.

L'environnement physico-chimique détermine les modalités du processus de corrosion, et les sollicitations associées peuvent ainsi être des précurseurs, des catalyseurs ou des amplificateurs de l'endommagement d'un matériau, pouvant conduire à des propriétés dégradées, à des pertes de tenue ou d'intégrité du composant, de la structure ou des ouvrages.

La connaissance précise et fiable du comportement, de la tenue et des propriétés des matériaux constitutifs de ces installations dans leur environnement doit donc être acquise avant toute étude de comportement d'ouvrage / structure / objet, et doit être prise en compte dès la conception.

Les objectifs opérationnels des études conduites au CEA **sur la corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire** consistent à fournir des éléments de réponse en termes de prédiction de durées de vie, d'aide au dimensionnement des structures / ouvrages, de support aux calculs et démonstration de sûreté, d'avis d'experts et de recommandations sur les matériaux (formulation, fabrication, conditions d'utilisation ou préparation...), en support au dimensionnement, à l'exploitation et à la maintenance et à la sûreté des installations nucléaires.

Les systèmes étudiés sont extrêmement variés, complexes et évolutifs dans le temps, puisqu'il s'agit de considérer :

- des matériaux homogènes ou hétérogènes, composites... et potentiellement réactifs ;
 - des environnements et donc des sollicitations, pouvant conduire à des phénoménologies simultanées, chaînées ou fortement couplées (multi-physique), parfois extrêmes (haute température, haute pression, irradiations, concentration chimique, contraintes mécaniques) ;
 - et des échelles spatiales étendues (multi-échelle), depuis l'échelle du matériau (nano, micro, méso) jusqu'à l'échelle de la structure (macro) ;
- De plus, des contraintes complémentaires, et plus spécifiques au nucléaire, sont à prendre en compte :
- la notion de longue durée (jusqu'à plusieurs millénaires dans le cas, par exemple, du stockage géologique de déchets radioactifs), au-delà des échelles de temps habituelles dans l'industrie (quelques décennies), impose des approches robustes, fiables et prédictives ;
 - la notion de confinement (de radionucléides et de polluants) impose des marges et des contraintes strictes.

Qu'est-ce que la corrosion ? Quelques définitions

Avant d'aller au-delà dans la présentation des études menées à la DEN sur la corrosion et l'altération des matériaux, notons que les définitions des termes « corrosion » ou « altération » que l'on peut rencontrer sont bien diverses.

Étymologiquement, le mot « corrosion » provient du latin *corrodere* qui signifie *ronger, attaquer*. Et de façon très générale, la corrosion est souvent définie comme l'altération d'un matériau ou d'une structure par réaction chimique ou physicochimique avec le milieu qui l'entourne.

Le terme peut faire référence soit au processus, soit au dommage en résultant. Ainsi, dans la 9^e édition du dictionnaire de l'Académie française, la corrosion est l'«*action de corroder ou le résultat de cette action*».

Plus scientifiquement, le recueil des définitions des termes chimiques de l'Union internationale de la chimie fondamentale et appliquée (seconde édition – 1997 du compendium de l'IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*) précise que *la corrosion est une réaction interfaciale irréversible entre un matériau et son environnement qui conduit à la dégradation du matériau*.

Lorsqu'il s'agit de matériaux métalliques, la norme internationale ISO 8044 [1] définit la corrosion comme l'« *interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie* ».

Cette norme place clairement la corrosion à l'*interface entre le matériau et le milieu* : elle n'est pas plus une propriété du matériau seul qu'une propriété du milieu seul, mais elle résulte d'une interaction entre ces deux phases. La science de la « corrosion » nécessite donc préalablement une *connaissance de base précise du matériau et du milieu* dans lequel il se trouve. Elle impose ainsi nombre de développements, par exemple dans le domaine de la chimie cimentaire, minéralogie, métallurgie, transport aux interfaces, chimie en solution.

Cette interaction entre le matériau et le milieu est de nature physico-chimique, ce qui exclut de la définition les modes de dégradation purement mécaniques, comme la fatigue ou l'usure, bien que les sollicitations mécaniques soient susceptibles, en conjonction avec les actions physico-chimiques, d'affecter, voire d'amorcer, des phénomènes de corrosion et d'altération. C'est donc dans ce sens restreint que les mots « corrosion » ou « altération », voire « endommagement » devront être compris dans cette monographie.

Une science complexe

L'aspect multi-physique, multi-échelle et fortement couplé des phénomènes de corrosion peut conduire à un mauvais discernement de la nature de la « science de la corrosion », qui apparaît comparable à une mosaïque. Vue de trop près, elle ne laisse apparaître que ses disciplines constitutives : la thermodynamique, la cinétique chimique, la chimie, l'électrochimie, la métallurgie, la minéralogie et bien d'autres, jusqu'à la mécanique et même la biologie.

La recherche de la fiabilité des prévisions de comportement rend indispensable la mise au point de modèles mécanistes quantitatifs robustes et validés. Il s'agit de modélisation « mécaniste » au sens de l'expression anglaise « *mechanistic modelling* » couramment utilisée dans ce domaine : les processus de corrosion, qui peuvent être très complexes, doivent être décrits comme des étapes physico-chimiques plus simples.

Plus précisément, la modélisation mécaniste consiste à exprimer les différentes étapes sous la forme d'équations faisant intervenir les paramètres physico-chimiques locaux pertinents, par exemple des concentrations ou des potentiels, et à leur adjoindre les équations nécessaires (comme les équations des équilibres pour les réactions rapides, les équations des bilans, les équations de Poisson, d'électroneutralité, etc.) pour

obtenir un système complet. L'intégration de ce système pour des conditions initiales et des conditions aux limites données – résolution qui peut nécessiter l'emploi de techniques numériques – donne accès aux données physiques, chimiques, cinétiques, thermodynamiques... caractéristiques du phénomène de corrosion, à tout instant.

Les « briques » physico-chimiques utilisées pour la construction de la modélisation évoquée ici sont essentiellement des réactions chimiques, électrochimiques et quasi chimiques (celles qui font intervenir des défauts ponctuels) ainsi que des transports par diffusion et migration électrique, en volume et intergranulaire et, éventuellement, par convection dans toutes les phases du système. La diffusion est habituellement supposée obéir à la loi de Fick ; les transferts de charge sont modélisés par la loi d'Ohm locale et la convection par un flux proportionnel à une concentration et à une vitesse d'écoulement.

Comme dans d'autres sciences des systèmes complexes, le processus de modélisation des phénomènes de corrosion ou d'altération est en interaction très étroite avec l'expérimentation et la simulation. De fait, la conceptualisation de la modélisation mécaniste (dite aussi « physique ») impose une connaissance des étapes en jeu, qui peut être obtenue à partir de l'expérimentation, ou de la simulation utilisée alors comme outil d'étude paramétrique. Cette démarche permet d'identifier les phénomènes dominants. Symétriquement, il est indispensable de valider les modèles par confrontation aux essais expérimentaux dédiés. L'ensemble s'alimente donc mutuellement, de façon itérative, pour construire un ensemble quantitatif et validé.

Le passage à des échelles spatiales plus importantes, si l'on s'intéresse, par exemple, au comportement de structure ou d'objets, ou à l'influence de la corrosion sur des propriétés d'usage des matériaux, comme leur résistance mécanique ou leur pouvoir de confinement de radionucléides ou toxiques chimiques, peut imposer une simplification des modèles (on parle parfois de « modèles opérationnels »), où seuls les phénomènes prépondérants et suffisants à décrire l'altération dans les conditions étudiées sont retenus.

La validation des modèles de corrosion se heurte souvent à la lenteur des phénomènes d'altération, qui se traduit par des durées d'essais parfois prohibitives. Une manière de contourner cette difficulté peut consister à accélérer la cinétique des réactions chimiques et des mécanismes de transport. Très souvent, cela peut être réalisé en se plaçant à des températures supérieures à celles du phénomène réel étudié. Cette méthode nécessite que le mécanisme reste le même aux deux températures. Une autre manière de contourner la difficulté est de faire appel à des examens d'analogues anciens naturels ou artificiels (archéologiques, par exemple), mais un autre problème apparaît, dans ce cas, lié à une connaissance souvent incomplète des conditions dans lesquelles s'est déroulé le processus de corrosion de l'analogue étudié.

La corrosion dans le domaine nucléaire

La corrosion est avant tout une science appliquée. Les études conduites dans le domaine de la corrosion et l'altération des matériaux sont donc présentées dans cette monographie dans des chapitres relatifs aux grands secteurs du domaine nucléaire et y sont classées en fonction de leur phénoménologie, des types de milieux environnants, du type d'altération auxquels ils sont soumis, tout en incluant quelques spécificités liées au nucléaire, comme la présence de rayonnements.

La corrosion dans les réacteurs à eau (Première partie)

Dans les réacteurs à eau sous pression, la **corrosion généralisée*** est rencontrée au niveau des gaines des éléments combustibles : le but des études est, dans ce cas, l'évaluation du comportement des alliages de zirconium utilisés, dans des conditions de fonctionnement de plus en plus exigeantes. Il s'agit aussi de contribuer au développement de nouveaux alliages, plus résistants.

Un autre cas important de corrosion généralisée est celui des matériaux, aciers inoxydables et alliages de nickel, utilisés pour les circuits des réacteurs : ici, le problème industriel n'est pas vraiment l'endommagement du matériau produit par la corrosion, mais plutôt le relâchement et le transport de produits de corrosion, vecteurs de **contamination*** radioactive.

Outre la corrosion généralisée, la **corrosion sous contrainte*** est un problème industriel critique affectant, en particulier, un grand nombre de tubes de générateurs de vapeur en **alliage 600***, ainsi que plusieurs autres composants en présence des fluides de refroidissement. Dans ce domaine, l'un des principaux objectifs des études est le développement de modèles capables de prévoir l'amorçage et la propagation des fissures, en vue d'une optimisation des fréquences des contrôles et des remplacements.

Dans tous ces cas, les études de mécanismes confortent les modèles utilisés, en permettant une discrimination des paramètres pertinents en jeu.

La corrosion dans les réacteurs du futur (Deuxième partie)

Les réacteurs du futur sont susceptibles de mettre en œuvre des milieux extrêmes, variés ou peu connus, comme des métaux liquides, des sels fondus, de l'hélium à très haute température contenant des impuretés réactives. Pour la plupart de ces systèmes, le choix et le développement de matériaux résistants à la corrosion constituent une étape clé. Dans ce contexte, l'objectif des études réalisées à la DEN, dans le cadre de collaborations nationales et internationales, est la caractérisation, dans des conditions représentatives, du com-

portement à la corrosion des meilleurs matériaux envisageables, et leur optimisation, dès la conception. Cette caractérisation s'appuie sur les études des mécanismes et sur la modélisation.

La corrosion dans l'aval du cycle (Troisième partie)

Dans le traitement des combustibles usés, l'usage de solutions concentrées d'acide nitrique conduit à l'utilisation de matériaux spéciaux optimisés et qualifiés avant la construction de l'installation. Ainsi, parmi les principaux objectifs opérationnels des études en cours se trouvent une meilleure connaissance des limites des matériaux existants, une amélioration des capacités de prévision de la durée de vie des équipements et la qualification de nouveaux matériaux susceptibles d'être utilisés pour le remplacement des composants défectueux ou pour les usines du futur. Les principales formes de corrosion rencontrées sont la corrosion généralisée et la **corrosion intergranulaire***. Là encore, l'étude des mécanismes renforce la fiabilité des modèles utilisés pour les prévisions de comportement.

Une recherche très partenariale

Les enjeux de la recherche sur la corrosion ont été reconnus comme importants par les industriels du nucléaire et par l'organisme chargé de l'expertise de sûreté nucléaire, qui se sont associés à la recherche menée au CEA, par le biais de cofinancements ou de suivi de programme.

Les résultats mis en avant dans cette monographie sont donc les fruits de cette recherche partenariale, menée avec AREVA, EDF, l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA) et l'Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN). Sans entrer dans les détails, la recherche sur la corrosion appliquée aux réacteurs à eau a été suivie principalement par EDF ; celle appliquée au combustible et à son cycle principalement par AREVA et EDF ; celle appliquée à la gestion des déchets, principalement par l'ANDRA. L'IRSN a également contribué au développement de techniques expérimentales innovantes.

Les industriels EDF et AREVA ont aussi soutenu des thèmes porteurs d'enjeux plus éloignés dans le temps, comme celui de la corrosion par les fluorures fondus ou par les impuretés de l'hélium, applicable aux réacteurs à gaz.

Le soutien des industriels et le bon fonctionnement du partenariat recherche-industrie est une condition indispensable au succès de cette recherche.

La collaboration avec le CNRS et les universités françaises ou étrangères, dans le cadre de programmes européens, n'est pas moins appréciable et fructueuse, quoique d'une autre nature. Elle porte sur des thèmes trop nombreux pour être tous mentionnés ici, mais qui sont cités au fil du texte.

Pour l'entreposage en surface ou en subsurface et pour le stockage en formation géologique profonde des déchets radioactifs, de nombreux matériaux seront utilisés, comme le béton, le verre, l'argile, les métaux et alliages, en tant que matériau de colis ou d'infrastructure. Leur comportement devra être connu sur de très longues périodes (des millénaires). La nécessité de prévoir à de telles échéances est la caractéristique principale de toutes les études dans ce secteur, et il s'agit d'un problème majeur et nouveau pour la science des matériaux. La prévision fiable de la vitesse de corrosion des contenants, de la tenue des matrices de conditionnement et de l'intégrité d'une éventuelle barrière ouvragée sur d'aussi longues périodes de temps représente un défi scientifique et technologique important. Dans un tel contexte, les études des mécanismes deviennent un passage obligé. Sur cette route, certains des modèles mécanistes développés par la DEN sont complètement originaux. On peut citer, par exemple, certains modèles de corrosion atmosphérique, ou encore d'altération des verres et des bétons, qui couplent réactions chimiques et / ou électrochimiques et transport par diffusion dans des conditions physico-chimiques et morphologiques complexes.

► Référence

[1] ISO 8044, « Corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définitions », Norme internationale, numéro de référence ISO 8044 2000, Genève, Suisse.

Gérard SANTARINI,

Cabinet du Haut-Commissaire

Damien FÉRON et Cécile RICHEL,

Département de physico-chimie

Bernard BONIN,

Direction scientifique

La corrosion dans les réacteurs à eau : phénoménologie, mécanismes, remèdes

La bonne tenue des matériaux métalliques dans les réacteurs à eau sous pression (REP) est un des facteurs clés pour garantir un niveau de sûreté élevé, tout en maintenant un coût d'exploitation compétitif. La sûreté exige de pouvoir assurer l'intégrité des matériaux de structure tout au long de la vie du réacteur en limitant les altérations et les conséquences du vieillissement sous l'effet de la température, du rayonnement et de l'environnement chimique. Elle est, en effet, fondée sur le principe d'une triple barrière autour du combustible nucléaire : la **gaine***, la paroi du **circuit primaire*** et l'**enceinte de confinement***. L'exploitation dépend aussi directement de la bonne tenue des matériaux, en permettant un taux de disponibilité maximal et une diminution des coûts de maintenance associés aux contrôles en service et aux interventions destinées à réparer d'éventuels dommages.

Il est classique de séparer les phénomènes de corrosion en deux groupes : la **corrosion généralisée** et la **corrosion localisée** :

Dans les réacteurs à eau sous pression, la corrosion généralisée est rencontrée sur le gainage des éléments combustibles : le but des études est d'évaluer le comportement des alliages de zirconium utilisés dans des conditions de fonctionnement de plus en plus exigeantes, et de contribuer au déve-

loppement de nouveaux alliages plus résistants. Un autre cas important de corrosion généralisée est celui des matériaux, tels que les alliages de nickel, utilisés pour les circuits des réacteurs : ici, le problème industriel n'est pas vraiment l'endommagement du matériau produit par la corrosion mais plutôt le relâchement et le transport de produits de corrosion, vecteurs de **contamination*** radioactive. Les codes de calcul utilisés pour la prévision de ces phénomènes font toujours l'objet d'améliorations.

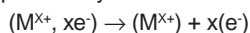
Le principal phénomène de corrosion localisée rencontré en milieu primaire et secondaire est la **corrosion sous contrainte** qui est un problème industriel critique touchant non seulement les gaines des éléments combustibles mais également les alliages base nickel et les aciers inoxydables, et donc pouvant affecter la plupart des composants de l'îlot nucléaire (internes, couvercles, tuyauteries, générateur de vapeur...). Dans ce domaine, l'un des principaux objectifs des études est le développement de modèles capables de prévoir l'amorçage et la propagation des fissures, en vue d'une optimisation des fréquences des contrôles et des remplacements. Dans tous ces cas, les études de mécanismes confortent les modèles utilisés en permettant une discrimination des paramètres pertinents mis en jeu.

La corrosion uniforme

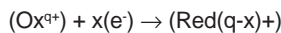
Les mécanismes de la corrosion uniforme

Selon la norme internationale ISO 8044, la corrosion uniforme des matériaux métalliques est définie comme une « *corrosion généralisée progressant approximativement à la même vitesse sur l'ensemble de la surface* » [1].

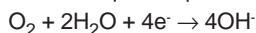
En milieu aqueux, comme dans les réacteurs à eau, la corrosion des matériaux métalliques est de nature électrochimique : elle se traduit par l'existence d'au moins une réaction anodique qui est l'oxydation du métal :



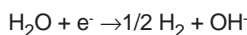
Cette réaction anodique est nécessairement couplée à au moins une réaction de réduction ou réaction cathodique, du type :



Cette réaction cathodique correspond à la réduction de l'oxygène dissous lorsqu'il est présent :



ou, en milieu désoxygéné, à la réduction de l'eau elle-même, selon la réaction :



La corrosion aqueuse se caractérise par ces réactions électrochimiques élémentaires qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. La corrosion uniforme se traduit par une diminution d'épaisseur du métal avec le temps (ou une perte de masse par unité de surface et de temps), si les produits de corrosion sont solubles, ou par la formation d'une couche uniforme de produits de corrosion, s'ils ne sont pas solubles. Au niveau des mécanismes, il est ainsi habituel de distinguer deux types de corrosion uniforme : la corrosion à l'état actif et la corrosion à l'état passif.

La corrosion à l'état actif est caractérisée par un transfert des ions métalliques depuis le métal ou l'alliage vers le milieu agressif adjacent, transfert qui peut mettre en jeu plusieurs étapes. Ainsi, les processus mis en jeu lors de la corrosion à l'état actif sont toujours de deux ordres, les processus de transfert de charge et les processus de transport de matière. Afin de modéliser la vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu, il est nécessaire de déterminer lequel des processus mis en jeu dans le mécanisme de corrosion est l'étape cinétiquement limitante. Une représentation schématique de la corrosion à l'état actif est visible sur la figure 1.

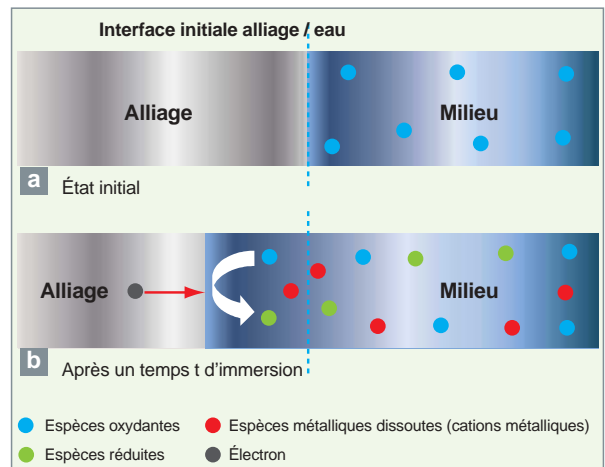


Fig. 1. Schéma décrivant le phénomène de corrosion uniforme à l'état actif en milieu aqueux :

a) l'interface initiale matériau métallique / eau, b) et la régression de cette interface après un certain temps d'immersion.

La corrosion à l'état passif est caractérisée par la présence d'une couche fine, adhérente et protectrice formée à la surface d'un métal par réaction entre le métal et le milieu environnant ; c'est la couche passive ou de passivation. Ce mode de corrosion induit donc, soit la croissance d'un film passif à l'interface métal / oxyde, soit le transfert de cations métalliques à travers le film vers le milieu agressif, soit le couplage des deux phénomènes. On retrouve, comme dans le cas de la corrosion uniforme à l'état actif, des processus de transfert de charge et de transport de matière.

Le processus de transfert de charge intervient toujours à l'interface couche passive / milieu agressif ; il permet le passage des électrons libérés lors de l'oxydation du métal vers l'espèce oxydante responsable de la corrosion dans le milieu agressif. L'électron est produit à l'interface matériau métallique / couche passive lors de l'oxydation. Il réduit l'oxydant soit à cette interface interne, si cet oxydant peut diffuser à l'intérieur de la couche de produits de corrosion, soit à l'interface externe film passif / milieu agressif après avoir diffusé à travers la couche d'oxydes. Les processus de transport de matière décrivent le déplacement des cations métalliques et des espèces réduites produits par la réaction de corrosion depuis l'interface matériau métallique / couche passive jusque dans le volume du milieu agressif. Ils peuvent mettre en jeu plusieurs étapes, telles que la diffusion des cations métalliques et des espèces

réduites au sein du milieu agressif, des étapes de **sorption*** / **désorption*** de ces mêmes espèces à la surface de la couche d'oxyde, pouvant s'accompagner de phénomènes de **complexation***, ainsi que la diffusion des espèces métalliques ou oxydantes au sein de la couche passive.

Il convient d'ajouter aux phénomènes indiqués ci-dessus les processus de croissance de la couche d'oxydes.

Le mécanisme de la corrosion à l'état passif est la somme de ces différents processus, et estimer la vitesse de corrosion nécessite de savoir lequel de ces processus est cinétiquement limitant. Une représentation schématique de la corrosion à l'état passif est présentée sur la figure 2.

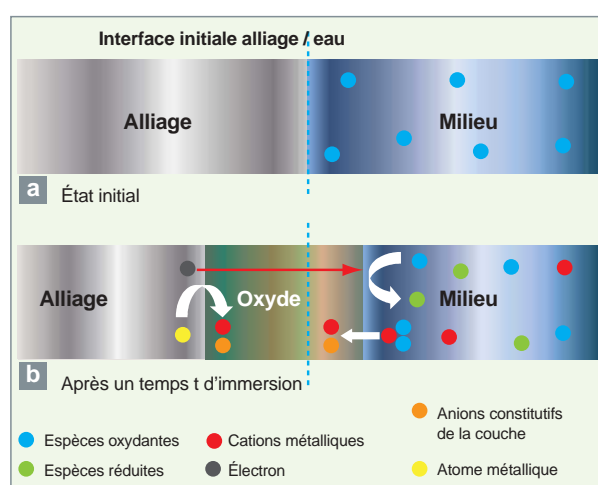


Fig. 2. Schéma décrivant le phénomène de corrosion uniforme à l'état passif en milieu aqueux :

a) l'interface initiale matériau métallique / eau,
b) et la formation de la couche passive après un certain temps d'immersion.

Le transport de matière étant plus rapide dans un conducteur ionique liquide que dans un conducteur ionique solide, la diffusion des espèces au sein du film passif est, en général, le processus limitant la corrosion à l'état passif.

Deux cas sont considérés, en fonction de la température du milieu corrosif :

La passivation à basse température pour laquelle les phénomènes de diffusion au sein du film passif sont lents ; les films formés sont minces, et l'effet du gradient de potentiel électrique est prépondérant.

Dans le cas de la passivation à haute température, en revanche, la diffusion étant thermiquement activée, les films formés sont plus épais, et l'effet du gradient de potentiel électrique est négligeable ; c'est le gradient de potentiel chimique qui est la force motrice du déplacement des espèces.

Les phénomènes de corrosion uniforme au sein de la chaudière nucléaire peuvent relever de l'un ou l'autre de ces deux types de mécanisme.

Ainsi, la corrosion des alliages à base de nickel, utilisés pour la fabrication des tubes de générateur de vapeur, conduit à des films d'oxydes minces, de l'ordre de la centaine de nanomètres. Une partie des atomes métalliques oxydés est relâchée vers le milieu corrosif, la solubilité des oxydes ou hydroxydes formés étant non négligeable. La migration des espèces est pilotée par le gradient de potentiel électrique. Le mécanisme de corrosion en jeu est ici du type « passivation à basse température ».

À l'inverse, la passivation des alliages de zirconium constitutifs des gaines de combustible ne conduit pas au relâchement d'espèces métalliques (la solubilité de la zircone étant négligeable) et produit des couches passives relativement épaisses (plusieurs microns). Dans ces couches, le mécanisme de corrosion mis en jeu est plutôt du type « passivation à haute température ».

La corrosion uniforme des gaines de combustibles

Le matériau de **gainage*** des crayons de combustible utilisés dans les réacteurs à eau sous pression (REP) est un alliage de zirconium (Zr), qui s'oxyde au contact de l'eau primaire (155 bar, 300-330 °C). Par ses conséquences sur la tenue mécanique des gaines, la thermique des **crayons*** de combustible et la contamination du circuit primaire, la corrosion des alliages de Zr est un facteur qui limite le temps de séjour des assemblages en réacteur. Typiquement, l'épaisseur d'oxyde maximale admissible est d'une centaine de micromètres.

Au CEA, les études ayant trait à la corrosion de la gaine des crayons de combustible sont essentiellement menées dans le cadre du projet « Alliages de zirconium », le plus souvent en partenariat avec EDF et Areva NP. Elles visent à produire les connaissances, les données et les modèles relatifs au comportement des gaines des crayons de combustible pour répondre aux besoins d'amélioration de la compétitivité et de la sûreté de la filière électronucléaire à court et moyen terme.

Concrètement, elles ont pour objectifs principaux :

- l'analyse globale du retour d'expérience REP (quantifier et comprendre les performances des alliages en réacteur) ;
- l'évaluation de la robustesse des alliages de Zr vis-à-vis d'une évolution des conditions de fonctionnement des REP (impact de l'environnement sur la cinétique de corrosion) ;

- une contribution au développement et à la qualification de nouveaux matériaux de gainage plus performants (impact de la métallurgie sur la cinétique de corrosion) ;

- la capitalisation des connaissances et la modélisation des cinétiques de corrosion.

Ces études s'appuient sur :

- l'acquisition de données de corrosion sur des gaines issues de réacteurs (examens réalisés dans les laboratoires chauds de la DEN) ;

- la réalisation d'essais de corrosion en autoclaves et dans les boucles d'essai CORAIL et REGGAE¹ (études paramétriques, tests d'hypothèse) ;

- la caractérisation microstructurale des couches d'oxyde (microscopies optique et électronique, SIMS, DRX et Raman pour l'essentiel) ;

- le développement et l'utilisation de codes de corrosion.

Cinétique d'oxydation des alliages de zirconium

Les cinétiques d'oxydation des alliages de Zr² présentent une succession de cycles (au cours desquels la vitesse d'oxydation décroît) et de transitions cinétiques (qui mettent fin aux cycles) [fig. 3].

La principale différence entre des alliages ayant des vitesses d'oxydation différentes porte sur l'épaisseur de l'oxyde qui s'est développé entre deux transitions cinétiques (appelée « épaisseur de transition »). Plus la vitesse d'oxydation moyenne est faible, plus l'épaisseur de transition est importante. Ainsi, l'alliage M5TM, qui présente la meilleure résistance à la corrosion, a l'épaisseur de transition la plus élevée (~ 3,1 µm pour le M5TM contre ~1,7 µm pour le Zircaloy-4, dans les conditions de l'essai détaillé, figure 3).

1. Les boucles d'essai CORAIL et REGGAE permettent de reproduire en laboratoire toutes les conditions de fonctionnement des réacteurs, hormis l'irradiation. En particulier, il est possible d'imposer un flux de chaleur grâce à l'insertion d'éléments chauffés électriquement à l'intérieur des gaines.

2. Les deux principaux alliages de Zr étudiés en corrosion par le CEA sont le Zircaloy 4 (Zr - 1,2-1,7 % Sn - 0,18-0,24 % Fe - 0,07-0,13 % Cr) et l'alliage M5TM (Zr - 1 % Nb). Ce dernier, développé par Areva-NP, doit remplacer l'actuel Zircaloy-4, ses performances étant accrues par rapport au Zircaloy-4, notamment en termes de résistance à la corrosion.

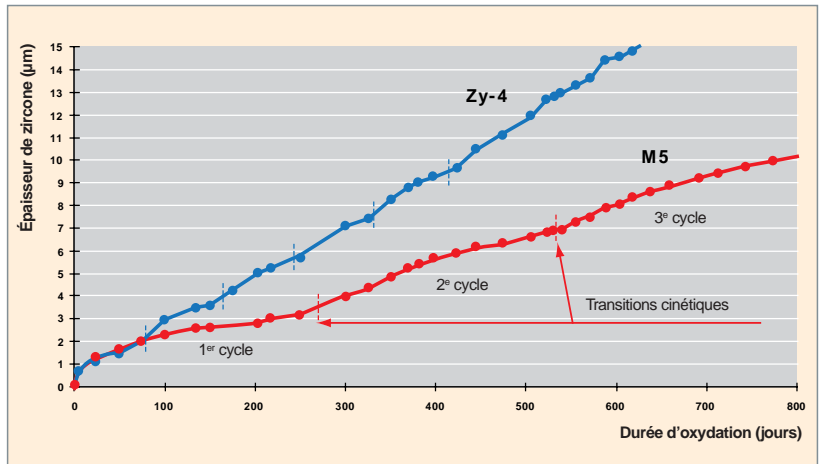


Fig. 3. Cinétiques d'oxydation du Zircaloy-4 et du M5TM déterminées à partir d'essais d'oxydation réalisés en autoclave, à 360 °C, avec 10 ppm de Li et 650 ppm de B dans l'eau. Les cinétiques apparaissent cycliques. Celle du M5TM, qui est, en moyenne, la plus lente, présente l'épaisseur de transition la plus forte.

Ce caractère cyclique constaté pour la cinétique d'oxydation apparaît également au niveau de la microstructure de l'oxyde. En effet, l'examen en microscopie électronique à balayage des couches d'oxyde formées en autoclave, en boucle ou en réacteur, révèle un caractère stratifié des films d'oxyde (dû à la fissuration périodique de l'oxyde) [fig. 4a]. L'épaisseur des strates est alors cohérente avec l'épaisseur de transition déduite des cinétiques d'oxydation.

Ces constatations (cinétique cyclique, stratification périodique de l'oxyde, épaisseur des strates comparable à l'épaisseur de transition) ont conduit à proposer un scénario d'oxydation cyclique constitué des étapes successives suivantes :

Cycle d'oxydation : au cours du cycle, il se forme à l'interface métal-oxyde une couche d'oxyde protectrice qui limite la diffusion des espèces oxydantes, laquelle contrôle la vitesse d'oxydation. Son épaisseur augmentant au cours du cycle, la vitesse d'oxydation décroît. À ce stade, la couche d'oxyde est

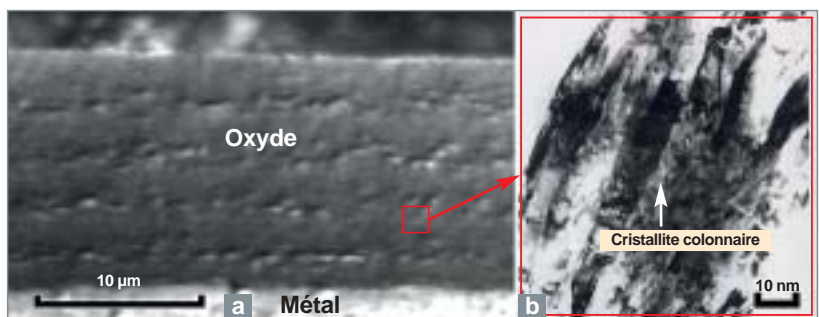


Fig. 4. Film d'oxyde formé sur le M5TM en autoclave (360 °C, 10 ppm Li, 650 ppm B) : a) examen en microscopie électronique à balayage montrant la stratification de l'oxyde ; b) examen en microscopie électronique en transmission montrant des cristallites de zirconium ayant une bonne cohésion entre elles.

caractérisée par de fortes contraintes de compression (consécutives à l'expansion volumique de la zircon) [2]. Elle est alors composée de cristallites de zircon quadratique et monoclinique essentiellement colonnaires (fig. 4b).

Transition cinétique : la transition cinétique est corrélée à une perte du caractère protecteur de l'oxyde, ainsi qu'à une diminution des contraintes, une baisse de la proportion de zircon quadratique et une fissuration de l'oxyde [2, 3]. Compte tenu de ces éléments, le scénario instruit à ce jour pour expliquer cette déstabilisation de la couche d'oxyde au moment de la transition est de nature mécanique. Il repose sur une augmentation des contraintes dans l'oxyde et / ou l'accumulation d'énergie mécanique consécutive à la croissance de la zircon. Une autre hypothèse, de nature physico-chimique, est également envisagée. Elle implique la transformation de la zircon quadratique au profit de la zircon monoclinique.

Nouveau cycle : la transition cinétique étant corrélée à une perte du caractère protecteur de l'oxyde, les espèces oxydantes ont alors un accès quasi direct à l'interface métal-oxyde : un nouveau cycle d'oxydation peut alors démarrer.

Influence des facteurs métallurgiques

Parmi les différents facteurs métallurgiques affectant la cinétique d'oxydation des alliages de Zr de type Zircaloy-4, les précipités $Zr(Fe, Cr)_2$ et l'étain jouent un rôle déterminant sur la corrosion uniforme des alliages de Zr (bénéfique pour les pré-

cipités et néfaste pour l'étain, dans les conditions d'oxydation REP standard).

Leur incorporation dans la couche d'oxyde a été étudiée par microscopie électronique à transmission et par spectroscopie Mössbauer. Il a été ainsi montré que les précipités $Zr(Fe, Cr)_2$ subissaient une oxydation différée dans la couche d'oxyde, laquelle était accompagnée d'une remise en solution progressive de Fe dans la zircon (fig. 5a). Quant à l'étain dans la zircon, il se présente sous des formes chimiques différentes : Sn^0 , Sn^{2+} , Sn^{4+} , essentiellement sous la forme de nanoparticules de β -Sn, SnO_2 et $Sn(OH)_2$ (fig. 5b) [4].

Ces résultats ont permis d'avancer plusieurs hypothèses pour expliquer le rôle de ces éléments : modification des propriétés électriques et mécaniques de la zircon, modification des cristallites d'oxyde (taille, nature cristallographique), voire protection anodique de la matrice (déplacement du potentiel de corrosion de la matrice vers la zone de passivité).

Des essais de couplage réalisés en autoclave entre des échantillons de Zr pur et un alliage simulant les précipités $Zr(Fe, Cr)_2$ conduisent à privilégier cette dernière hypothèse pour expliquer l'impact bénéfique des précipités $Zr(Fe, Cr)_2$ sur la corrosion des alliages de Zr de type Zircaloy-4. En effet, le Zr pur, qui a une cinétique d'oxydation rapide, voit cette dernière considérablement ralentie après couplage avec un alliage simulant les précipités $Zr(Fe, Cr)_2$ (fig. 6).

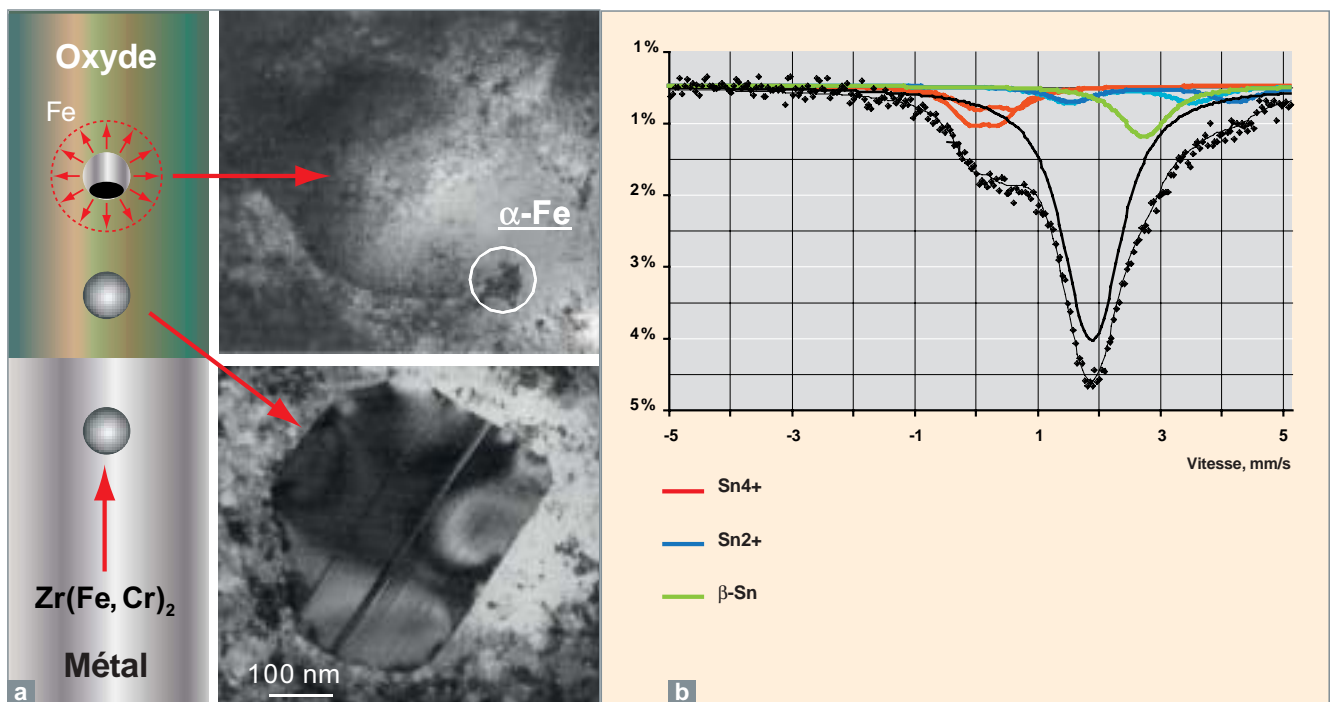


Fig. 5. Précipités de $Zr(Fe, Cr)_2$ (a) et d'étain (b) dans une couche d'oxyde formée en autoclave sur un alliage de type Zircaloy-4 (examens réalisés respectivement en microscopie électronique en transmission et par spectroscopie Mössbauer, en mode de transmission à 77 K).

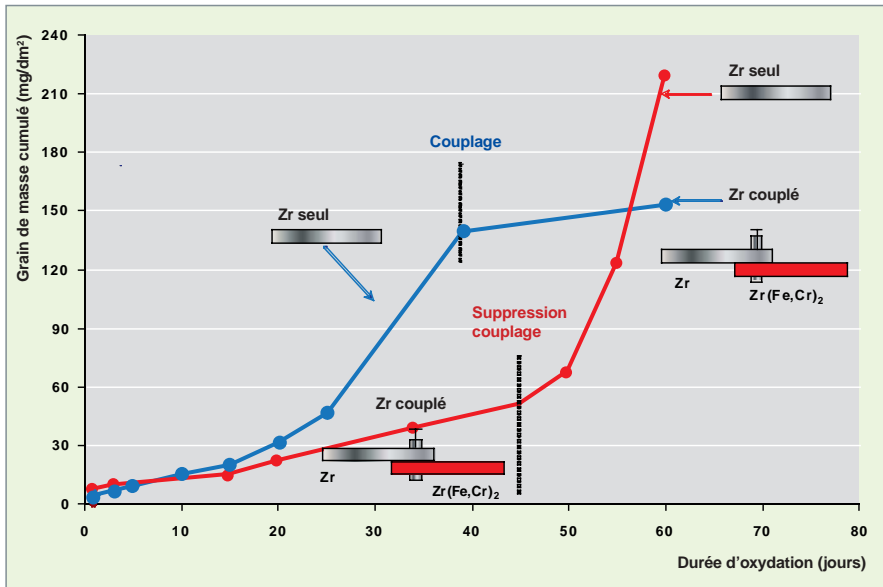


Fig. 6. Essais d'oxydation réalisés en autoclave (360 °C, avec une composition chimique de l'eau de type REP) sur des échantillons de Zr seuls ou couplés avec un alliage simulant les précipités Zr(Fe, Cr)₂. Sans couplage, la cinétique d'oxydation du Zr pur est rapide. Couplé avec l'alliage représentatif des précipités Zr(Fe, Cr)₂, le Zr pur voit sa cinétique d'oxydation fortement ralentie.

Influence du milieu

Pour accroître la compétitivité des centrales nucléaires, il est souhaitable :

- d'allonger les cycles de fonctionnement de 12 à 18 mois, ce qui nécessite d'augmenter les teneurs en bore et en lithium dans l'eau primaire (respectivement pour des raisons de neutronique et de contamination du circuit primaire) ;
- d'augmenter la température du réfrigérant, ainsi que les flux de chaleur (pour améliorer le rendement énergétique des réacteurs), avec comme conséquence possible l'existence d'un régime d'ébullition nucléée à la surface des gaines dans les canaux les plus chauds.

Ces évolutions envisagées placent le combustible dans des conditions plus dures vis-à-vis de la corrosion. Pour évaluer la robustesse des alliages de Zr dans ces nouvelles conditions, des essais d'oxydation ont été réalisés en autoclave et en boucle dans des conditions thermohydrauliques et chimiques enveloppes de celles imposées à ce jour en REP. Les principales conclusions de ces essais sont présentées ci-dessous.

Effet de la chimie de l'eau

Comme l'ont montré des essais en autoclave, la cinétique d'oxydation des alliages de Zr dépend de la composition de la

solution : présence ou non de bore, de la teneur en lithium, des conditions thermohydrauliques et de la durée d'oxydation (fig. 7).

Dans des conditions chimiques peu éloignées de celles existant dans les REP (présence de bore, Li ≤ 10 ppm), toute augmentation modérée de la teneur en Li au-delà de la valeur actuelle de 2,2 ppm, typiquement jusqu'à 10 ppm, est sans effet marqué sur la corrosion.

En revanche, dans des conditions chimiques très éloignées de celles rencontrées dans les REP (Li = 70 ppm, B = 0 – donc en conditions très basiques), on observe une corrosion très accélérée.

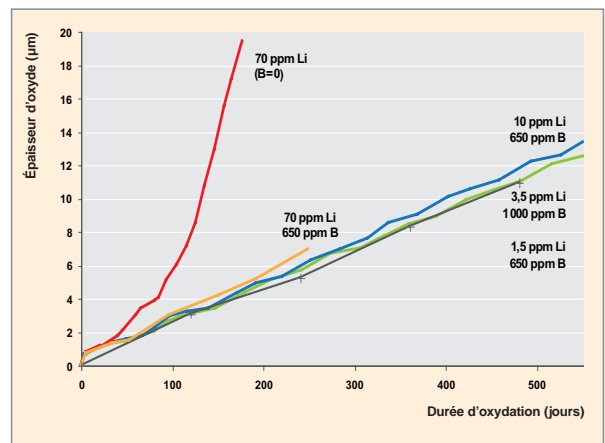


Fig. 7. Effet de la chimie de l'eau sur la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 (essais réalisés en autoclave à 360 °C). Une forte accélération de la cinétique d'oxydation est constatée, uniquement dans le cas de la chimie la plus sollicitante (Li = 70 ppm, B = 0).

Les examens associés à ces essais (MET, SIMS, Raman, spectroscopie d'impédance) ont montré que l'augmentation des vitesses de corrosion était due à une dégradation progressive de la couche protectrice contrôlant la cinétique d'oxydation [2, 5]. Concrètement, avant accélération de la cinétique d'oxydation, la couche d'oxyde est dense. Elle est composée de cristallites de zircone quadratique et monoclinique essentiellement colonnaires (fig. 8a). Pendant l'accélération de la cinétique d'oxydation, l'épaisseur de la couche protectrice décroît progressivement jusqu'à sa quasi-disparition (fig. 8b). La couche d'oxyde se formant à l'interface métal-oxyde présente une forte porosité intergranulaire. Elle est alors constituée de fines cristallites de zircone équiaxes, essentiellement monocliniques (fig. 8c).

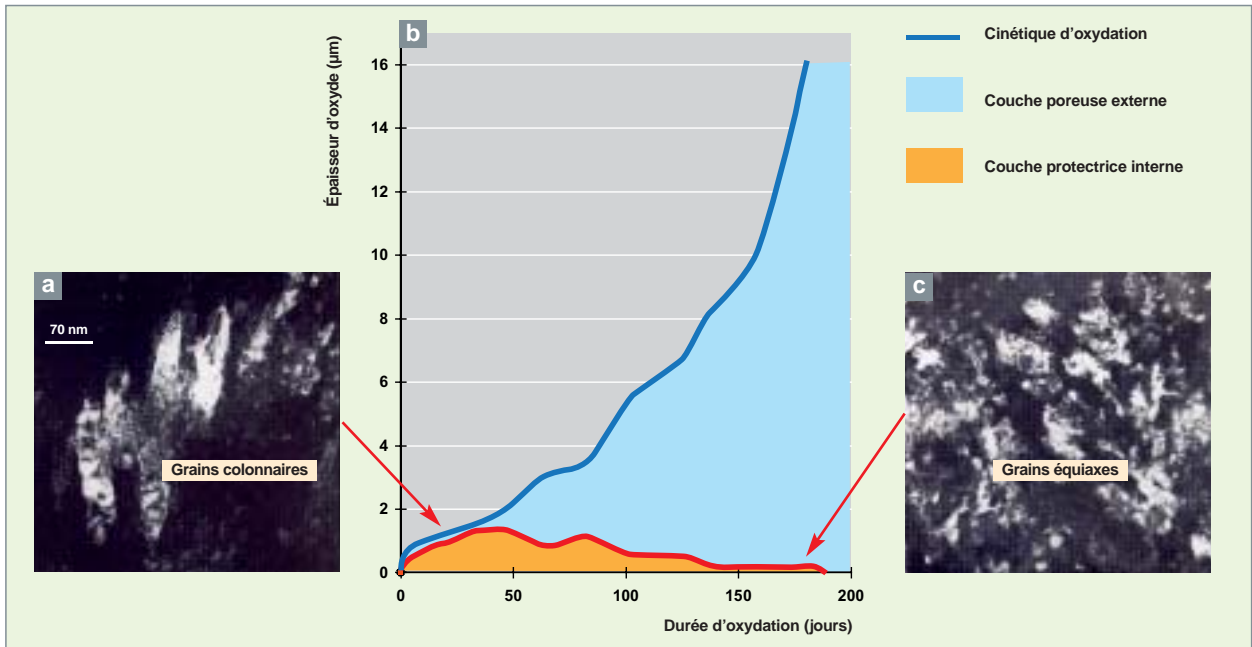


Fig. 8. Évolution de la microstructure de la couche d'oxyde formée sur du Zircaloy-4 après oxydation en autoclave avec 70 ppm Li, sans bore (360 °C). Avant accélération de la corrosion, les cristallites de zircon sont colonnaires (a) ; la couche d'oxyde protectrice est épaisse (b). Pendant l'accélération, l'épaisseur de la couche protectrice décroît (b) et les cristallites de zircon sont équiaxes (c).

L'effet du bore sur la vitesse d'oxydation contrebalance l'effet néfaste des fortes teneurs en lithium. À titre d'illustration, avec 70 ppm de lithium dans l'eau, la cinétique d'oxydation obtenue en présence de bore ne présente pas d'accélération marquée, à la différence de celle acquise sans bore (fig. 7).

Effet de la température

L'augmentation de la température de l'eau du circuit primaire du réacteur accélère fortement la cinétique d'oxydation (fig. 9). L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation est proche de 137 kJ/Mol : une augmentation de 20 °C conduit à quasiment doubler la vitesse d'oxydation.

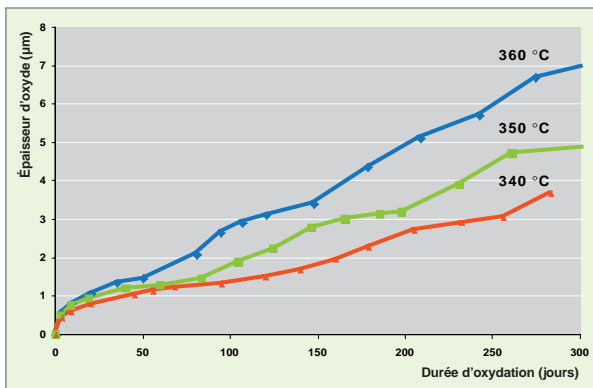


Fig. 9. Effet de la température sur la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4. Résultats issus d'essais d'oxydation réalisés en autoclave, dans un environnement chimique simulant celui rencontré dans les réacteurs à eau sous pression.

Effet du flux de chaleur

La cinétique d'oxydation dépend de la température de l'interface métal-oxyde T_i . En présence d'un flux thermique, T_i est égale à la température de paroi (température eau-oxyde de zirconium) à laquelle s'ajoute un incrément de température consécutif à la croissance de la couche de zircon, cette dernière jouant un rôle de barrière thermique (fig. 10).

Ainsi, lorsque l'épaisseur d'oxyde croît, le flux thermique accélère la cinétique d'oxydation en augmentant la température de l'interface métal / oxyde. Dans un REP, en raison de flux de chaleur élevés (50-60 W/cm² voire ponctuellement au-delà), l'augmentation de la température à travers la couche d'oxyde est significative. Par conséquent, dans le cas d'un flux thermique de 55 W/cm² et pour une conductivité thermique de la couche d'oxyde égale à 0,022 W.cm⁻¹.K⁻¹ (cas du Zircaloy-4),

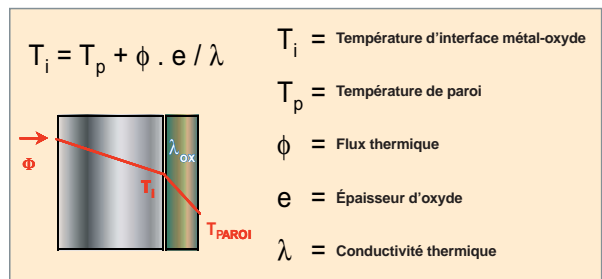


Fig. 10. Prise en compte de l'oxyde de zirconium comme barrière thermique.

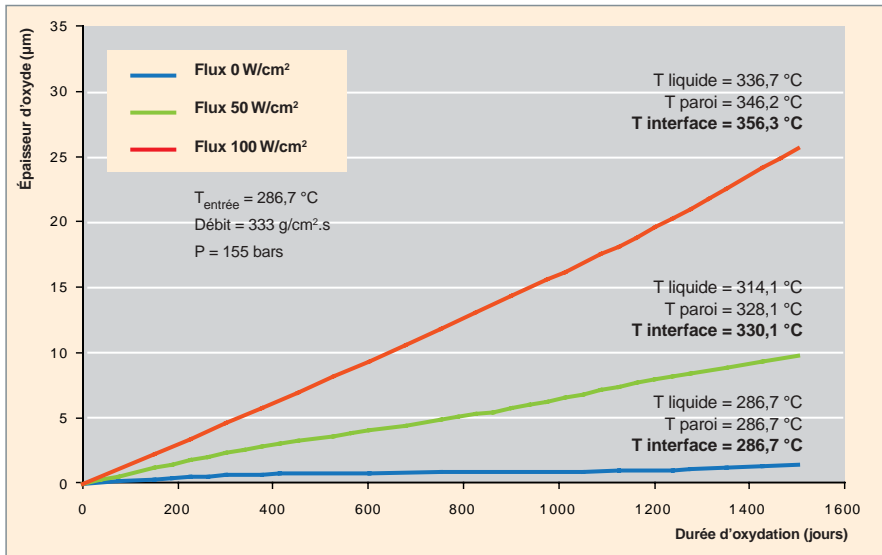


Fig. 11. Effet du flux thermique sur la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4. Résultats issus de calculs effectués avec le code de corrosion CORCY du CEA pour différentes valeurs de flux thermique (conductivité thermique de l'oxyde égale à 0,022 W/cm.K).

la température d'interface augmente de 1 °C, lorsque la couche d'oxyde croît de 4 µm.

L'effet du flux thermique ne se limite pas uniquement à l'incrément en température lié à la croissance de l'oxyde de zirconium. Il modifie également la température de la surface de la gaine (température de paroi) par l'intermédiaire du coefficient d'échange fluide-paroi ($\phi = h \cdot (T_p - T_{fluide})$), où h est le coefficient de transfert de la chaleur. Il faut cependant noter que lorsque la paroi atteint la température de saturation (344,5 °C dans les conditions de pression du REP, à 155 bars), une augmentation du flux ne produit qu'une très faible augmentation de température, mais peut conduire à un phénomène d'ébullition en paroi. Une illustration de l'effet du flux thermique sur la cinétique d'oxydation, intégrant l'augmentation des températures de paroi et de l'interface métal-oxyde, est présentée dans la figure 11.

Outre cet effet purement thermique, le flux thermique crée un gradient de température dans la couche d'oxyde. Le gradient de température dans l'oxyde peut être considérable (5 000 K/cm, à 100 W/cm²). Celui-ci peut intervenir sur la corrosion. Via l'effet **Soret***, il constitue une force de transport supplémentaire susceptible d'accélérer la diffusion et donc la cinétique d'oxydation (dans l'hypothèse où l'étape limitante du processus d'oxydation est la diffusion).

Cet effet supplémentaire du flux thermique peut être estimé en comparant, pour une même température d'interface, les épaisseurs d'oxyde obtenues en boucle d'essai, avec et sans flux thermique. L'essai d'oxydation réalisé dans la boucle REG-

GAE, en présence d'un flux thermique de 100-110 W/cm² (avec dans l'eau du circuit des concentrations en lithium de 3.5 à 10 ppm, et en bore de 650 à 1 000 ppm), a montré que, sous flux de chaleur, la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 était accélérée de + 15 à + 30 %. Dans les conditions de l'essai REGGAE, la présence du flux thermique était associée à l'existence d'ébullition nucléée à la paroi des gaines. Ainsi, l'accélération constatée n'est peut-être pas exclusivement due au flux thermique. Une contribution de l'ébullition à cette accélération n'est pas exclue. La distinction entre les effets du flux et de l'ébullition sur la corrosion est en cours d'instruction dans la boucle CORAIL.

Effet de l'ébullition

La présence d'ébullition à la paroi des gaines a pour conséquence de modifier localement la chimie de l'eau. Sous flux thermique, dans un système diphasique donc lors de l'ébullition, il se produit, en effet, un enrichissement en lithium (espèce faiblement volatile) dans la phase liquide, à l'interface liquide / vapeur (fig. 12).

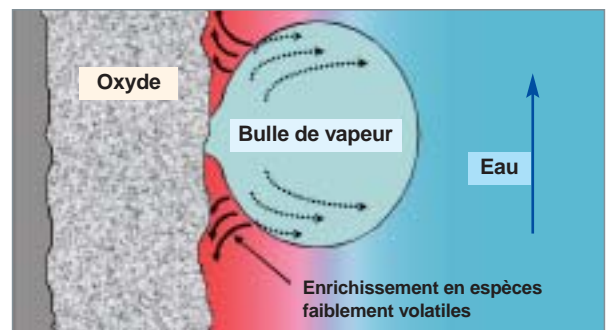


Fig. 12. Schéma représentant le phénomène d'enrichissement (« séquestration ») en espèces faiblement volatiles (Li, par exemple) à la paroi de la gaine, consécutif à l'ébullition.

Dans des conditions thermohydrauliques peu éloignées de celles rencontrées en réacteur à eau sous pression, c'est à dire avec un volume relatif de bulles dans le caloporteur (taux de vide) inférieur à 5 %, le facteur d'enrichissement est proche de 3. Cela conduit à modifier la chimie de l'eau à la paroi de la gaine. Toutefois, dans une eau de composition chimique typique de ce type de réacteur (Li = 2,2 ppm, B = 1 000 ppm), cette modification n'est pas suffisante pour accélérer significativement la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium (bore toujours présent et teneur en lithium à la paroi restant inférieure à 10 ppm), comme illustré sur la figure 13 (taux de vide < 25%).

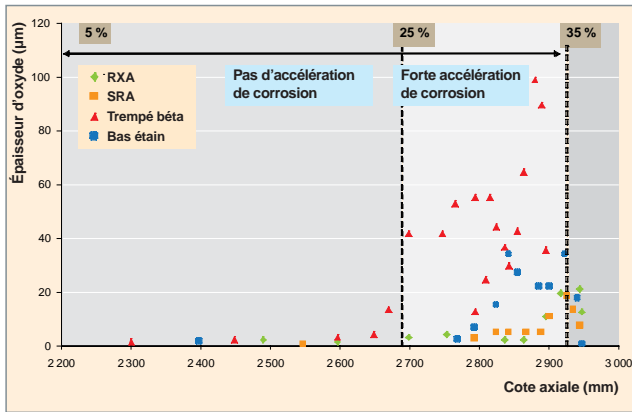


Fig. 13. Profil axial d'épaisseurs d'oxyde mesurées le long de différentes gaines en Zircaloy-4 (RxA - recristallisé, SRA - détendu, trempé β , bas étain), oxydées en boucle dans un environnement chimique simulant celui rencontré dans les REP (Li = 2,2 ppm, B = 1 000 ppm). Une suroxydation est notée (uniquement) pour des taux de vide supérieurs à 25%.

En revanche, dans le cas d'un taux de vide très élevé (> 25-30 %), non rencontré dans les REP actuels, les conditions à la paroi sont très différentes de celles existant pour des taux de vide plus modestes (vapeur à la paroi, facteur d'enrichissement largement supérieur à 3, possibilité de précipitation à la surface de la gaine de produits de corrosion issus du circuit primaire ...). Comme constaté en boucle, la conséquence de telles conditions est une accélération très marquée de la cinétique d'oxydation, même dans le cas d'une eau de composition chimique de type REP (fig. 13, 25 % < taux de vide < 35 %).

Comportement des alliages en réacteur (effet de l'irradiation)

Les épaisseurs d'oxyde mesurées par courants de Foucault sur des gaines en Zircaloy-4 et en M5TM issues de réacteurs sont présentées dans la figure 14. Sont également présentés

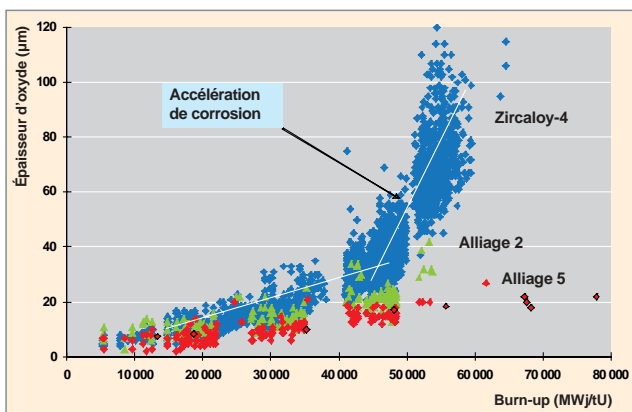


Fig. 14. Épaisseurs d'oxyde mesurées par courants de Foucault, sur site et en laboratoire chaud, sur des gaines de crayons combustibles en Zircaloy-4 (1,3 % Sn), M5TM (alliage 5) et alliage 2 (0,5 % Sn) issues de réacteurs à eau sous pression (données Areva-NP et CEA).

les résultats obtenus sur un autre alliage, l'alliage 2 qui se distingue du Zircaloy-4 essentiellement par sa teneur en Sn (0,5 % contre 1,3 % pour le Zircaloy-4).

Cette figure montre que, pour des taux de combustion élevés, l'épaisseur des films d'oxyde formés sur le Zircaloy-4 est très largement supérieure à celle mesurée sur le M5TM. Pour un taux de combustion supérieur à 55 GWj/tU, elle peut, en effet, atteindre 100 μm pour le Zircaloy-4, alors qu'elle n'excède pas 25 μm pour le M5TM.

Une analyse des cinétiques d'oxydation en REP, basée sur une comparaison de ces dernières avec des données acquises en autoclave (hors irradiation), montre que l'environnement du réacteur, en particulier l'irradiation, accélère significativement la cinétique d'oxydation des alliages de Zr.

Dans le cas du Zircaloy-4, le facteur d'accélération de la corrosion K^{REP} , défini par le rapport entre les vitesses d'oxydation en réacteur et en autoclave (à la même température) est proche de 2 au cours des deux premiers cycles d'irradiation (fig. 15). Au-delà, le facteur d'accélération augmente. Il peut atteindre des valeurs proches de 5 après cinq à six cycles d'irradiation. Ainsi, pour le Zircaloy-4, l'effet néfaste de l'environnement REP sur la cinétique d'oxydation s'accroît fortement au-delà de deux à trois cycles d'irradiation, traduisant ainsi le déclenchement d'une phase de corrosion accélérée supplémentaire, visible sur la figure 14. Cette corrosion accélérée limite les performances du Zircaloy-4 en REP, pour les forts taux de combustion, alors que l'alliage M5TM ne souffre pas de cet inconvénient.

L'analyse de la microstructure de matériaux irradiés a permis d'avancer plusieurs hypothèses pour interpréter l'augmentation des vitesses de corrosion constatée en réacteur, comme la dissolution sous irradiation des précipités $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ initia-

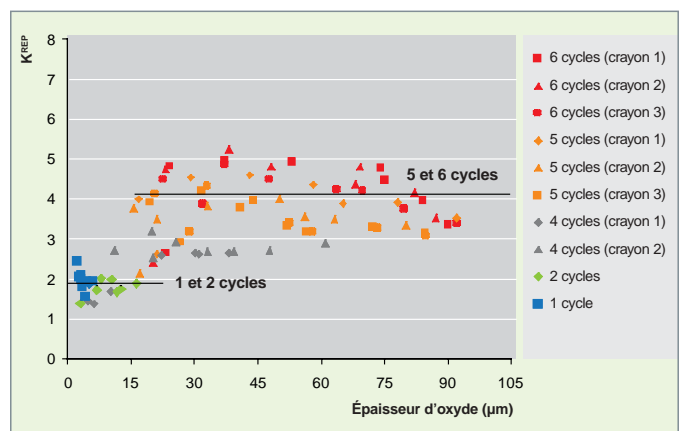


Fig. 15. Facteurs d'accélération de la corrosion dans un REP, par rapport à l'autoclave (K^{REP}) calculés, pour le Zircaloy-4, à l'aide du code de corrosion CORCY. La forte augmentation de ce facteur au-delà de deux cycles met en évidence l'existence d'une accélération de corrosion supplémentaire pour les forts taux de combustion.

lement présents dans le Zircaloy-4, l'accumulation d'hydrures à l'interface métal-oxyde, ou encore la modification de la répartition de l'étain [6].

Ces différentes hypothèses ont été testées au moyen d'essais d'oxydation à effets séparés effectués en laboratoire (oxydation d'échantillons préhydrurés, réoxydation en autoclave blindé d'échantillons irradiés en REP avec différents niveaux de dissolution des précipités...).

Il est clair que la dissolution des précipités sous irradiation et surtout la présence d'hydrures en grande quantité accélèrent la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4. Toutefois, le paramètre métallurgique important affectant le déclenchement de l'accélération de la corrosion est l'étain. Concrètement, plus sa teneur est faible, plus la phase accélérée apparaît tardivement (fig. 14, différence de comportement entre Zircaloy-4 et alliage 2).

La simulation de la corrosion uniforme

Les cinétiques de corrosion peuvent être calculées à l'aide des deux codes COCHISE et CORCY, développés au CEA. Il s'agit de deux codes de corrosion dans lesquels la croissance de l'oxyde, qui est un phénomène thermiquement activé, est décrite par des lois semi-empiriques de type Arrhénius.

COCHISE est le premier code de corrosion développé pour les alliages de zirconium [7]. Dans ce code, la cinétique d'oxydation globale est représentée par une succession de deux lois cinétiques : une cinétique pré-transitoire pseudo-parabolique censée représenter la phase de croissance initiale de la couche d'oxyde, et une cinétique post-transitoire représentant l'évolution ultérieure, en supposant une croissance linéaire de son épaisseur avec le temps. L'ensemble permet d'approcher les évolutions observées comme sur la figure 16.

Ces deux cinétiques d'oxydation sont exprimées dans le code par les relations semi-empiriques suivantes :

- phase pré-transitoire :

$$dS^n / dt = K_{Pré} \exp(-Q_{Pré} / T_i)$$

- phase post-transitoire :

$$dS / dt = K_{Post} \exp(-Q_{Post} / T_i)$$

où :

- S est l'épaisseur de zircone formée ;
- t est le temps ;
- n est l'ordre de la cinétique du cycle, déterminé empiriquement ;
- $K_{Pré}$ est la constante cinétique en phase pré-transitoire, déterminée empiriquement ;
- $Q_{Pré}$ est l'énergie d'activation en phase pré-transitoire, déterminée empiriquement ;
- K_{Post} est la constante cinétique en phase post-transitoire, déterminée empiriquement ;
- Q_{Post} est l'énergie d'activation en phase post-transitoire, déterminée empiriquement ;
- T_i est la température à l'interface métal-oxyde.

Les corrélations semi-empiriques exprimant les constantes d'oxydation (énergies d'activation, constantes cinétiques, épaisseur de transition) en fonction des principaux paramètres agissant sur la corrosion (température, flux de chaleur, chimie de l'eau, irradiation, nature du matériau, précipitation des hydrures) ont été établies à partir de nombreux résultats expérimentaux issus du retour d'expérience en réacteur et d'essais réalisés en autoclave et en boucle.

Le code COCHISE est un code industriel qualifié, qui est intégré dans les codes de calcul du comportement thermomécanique du crayon combustible REP METEOR (CEA) et CYRANO (EDF).

CORCY est une nouvelle démarche de modélisation initiée par le CEA et EDF. Son objectif est de pouvoir disposer d'un code plus phénoménologique, plus « physique ».

Dans la mesure où le processus d'oxydation a une composante cyclique (voir le paragraphe sur la cinétique d'oxydation), l'approche CORCY (pour CORrosion CYclique) est fondée sur un scénario d'oxydation où la cinétique d'oxydation est cyclique et les transitions sont gouvernées par la rupture périodique de la couche d'oxyde. En se rapprochant des cinétiques réelles, il diffère donc de COCHISE qui supposait qu'au-delà du premier cycle pré-transitoire, la phase post-transitoire était décrite par une cinétique linéaire.

Cette démarche de modélisation se veut, en outre, modulaire, en évaluant séparément les effets des différents paramètres influençant la corrosion en REP (irradiation, flux de chaleur, prise d'hydrogène par la gaine...).

Les cinétiques d'oxydation sont exprimées dans le code par une répétition périodique des phénomènes suivants (fig. 16) :

- croissance de l'oxyde par diffusion, décrite par une loi empirique de type Arrhenius :

$$dS^n / dt = K_{CYCLE} \exp(-Q_{CYCLE} / T_i)$$

où :

- n est l'ordre de la cinétique du cycle, déterminé empiriquement ;
 - K_{CYCLE} est la constante cinétique du cycle, déterminée empiriquement ;
 - Q_{CYCLE} est l'énergie d'activation du cycle, déterminée empiriquement ;
 - T_i est la température à l'interface métal-oxyde
- transition cinétique caractérisée par une épaisseur d'oxyde à rupture (e_r) déterminée expérimentalement.

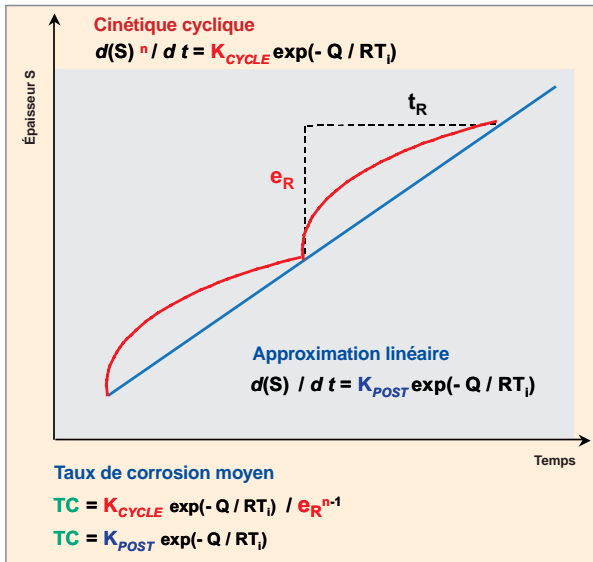


Fig. 16. Comparaison de l'évolution de l'épaisseur selon le modèle utilisé : modèle cyclique utilisé dans le code CORCY ou modèle linéaire utilisé dans le code COCHISE.

L'effet « matériau » est alors pris en compte en déterminant un jeu propre de paramètres du cycle (n , Q_{cycle} , K_{cycle} , épaisseur à rupture), sur la base d'essais d'oxydation réalisés dans les autoclaves du CEA.

Les effets de l'environnement REP sont, quant à eux, représentés par un facteur d'accélération de la corrosion en réacteur déterminé en comparant, pour une même température, les vitesses d'oxydation en REP et en autoclave.

La première version V1 de CORCY est disponible depuis fin 2005. Elle possède un domaine de validité élargi par rapport à COCHISE, en intégrant notamment les résultats du programme de surveillance acquis en laboratoires chauds sur des gaines en M5™ irradiées pendant six et sept cycles (~ 80 GWj/tU) et en Zircaloy-4 avec un combustible MOX. Un exemple de calcul passé avec les codes COCHISE et CORCY est présenté dans la figure 17.

L'étape suivante, dans le processus de développement de CORCY, a consisté à exprimer le facteur d'accélération de la corrosion en réacteur comme une combinaison des effets de la température, du flux thermique, du flux neutronique et de la précipitation d'hydrures dans la gaine. Les effets sur la corrosion de chacun de ces paramètres ont été évalués par le biais d'essais à effets séparés menés en laboratoire, en particulier dans les boucles de corrosion et autoclaves du CEA (pour quantifier les effets du flux thermique, de la température et de la précipitation des hydrures), et dans les réacteurs expérimentaux OSIRIS du CEA et de Halden en Norvège (pour quantifier l'effet du flux neutronique).

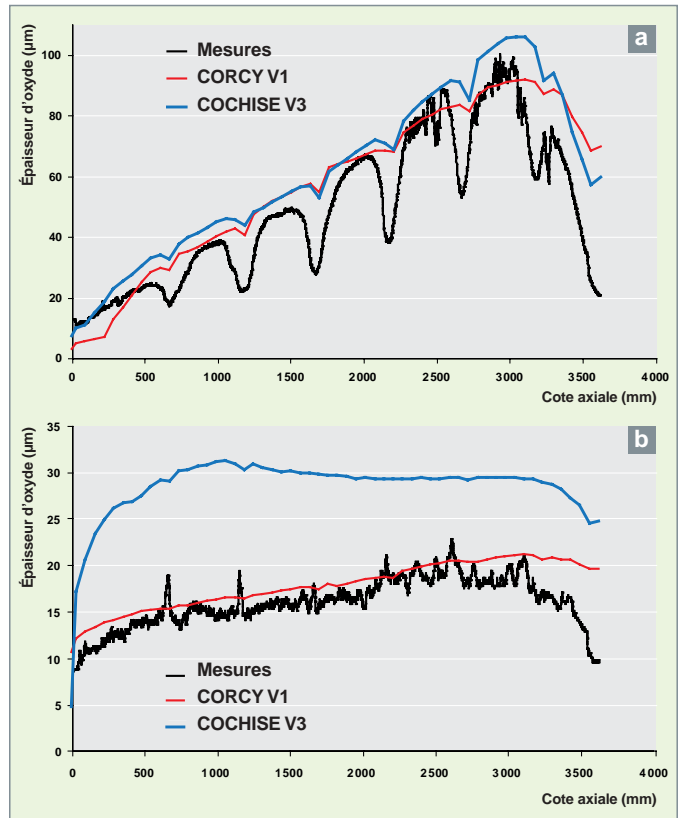


Fig. 17. Comparaison des mesures d'épaisseurs d'oxyde réalisées par courants de Foucault en laboratoire chaud et des simulations effectuées avec les codes CORCY V1 et COCHISE V3. (a) Crayon à gainage en Zircaloy-4 exposé à six cycles d'irradiation dans le réacteur de Cruas 2 ; (b) Crayon à gainage en M5™ exposé à six cycles d'irradiation dans le réacteur de Gravelines 5. On remarque la différence d'épaisseur oxydée entre les deux alliages. Dans les deux cas, l'épaisseur oxydée est plus importante en haut du crayon qu'en bas, car la température de l'eau est également plus élevée en haut qu'en bas.

Ces effets déterminés ainsi séparément ont été assemblés dans la version V2 de CORCY [8]. Sans la moindre interpolation sur les données REP, CORCY V2 permet de représenter de façon très satisfaisante l'ensemble des données de corrosion issues de la caractérisation en cellule chaude de crayons irradiés en REP (fig 18). Le code CORCY V2 est aussi un code industriel qui est intégré dans les codes de calcul du comportement thermomécanique du crayon combustible ALCYONE (CEA) et CYRANO (EDF).

La version V2 de CORCY constitue une étape intermédiaire avant de futures versions permettant de rendre CORCY plus mécaniste et donc plus prédictif, en s'appuyant sur des études de base visant notamment à comprendre l'origine de la rupture de la couche d'oxyde et à identifier les étapes limitantes du processus d'oxydation.

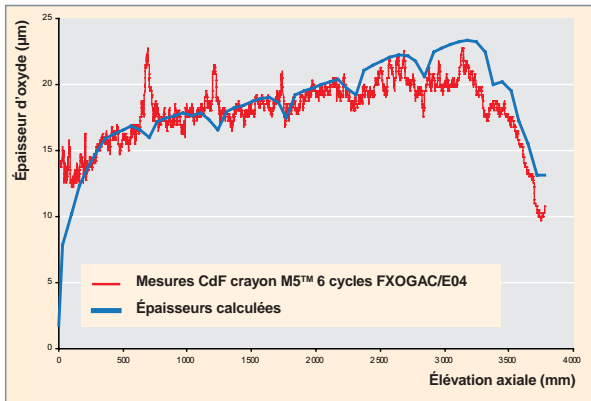


Fig. 18. Comparaison du modèle CORCY V2 aux épaisseurs mesurées pour l'alliage M5™ sur un crayon exposé à six cycles d'irradiation en réacteur.

Mesures *in situ* de la vitesse de corrosion généralisée par des techniques électrochimiques

Le suivi hors irradiation de la corrosion des alliages de zirconium dans des conditions représentatives de celles des REP est généralement réalisé via des techniques discontinues comme la prise de masse ou la mesure des épaisseurs de couche d'oxyde formée à l'aide de clichés au microscope électronique à balayage (MEB). En effet, il est impossible, étant données les conditions de température et de pression dans les réacteurs à eau sous pression (320°C et 155 bars) de suivre *in situ* l'oxydation de ces alliages par **thermogravimétrie*** dans des conditions similaires à celles des REP, cette technique étant, en revanche, utilisée pour étudier ces phénomènes à basses pressions. Afin de suivre *in situ* par spectroscopie d'impédance les propriétés électrochimiques des couches d'oxyde formées à la surface des gaines, des autoclaves instrumentés ont donc été réalisés depuis quelques années dans de nombreux organismes de recherche et, en particulier, au CEA. Néanmoins, cette technique décrit le système électrochimique dans sa globalité, via une impédance complexe. La difficulté d'interprétation des spectres obtenus réside essentiellement dans l'assignation d'une caractéristique donnée observée sur les spectres à un processus physico-chimique particulier se produisant au sein du système réactionnel étudié. En dépit de ces difficultés d'exploitation, il est quand même possible de connaître l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur ces alliages en fonction du temps, l'incertitude de mesure étant de l'ordre de 20 % [9].

En milieu liquide, la corrosion d'un alliage au potentiel d'abandon (potentiel pris par un métal placé dans une solution donnée) se fait à courant nul, la contribution du courant anodique (courant d'oxydation) étant, dans ce cas, égale à l'opposé du courant cathodique (courant de réduction). Par conséquent, le courant (donc la vitesse de corrosion au potentiel libre) n'est

pas accessible directement à l'expérience. Pour observer un courant mesurable, il convient de polariser l'échantillon, de manière à réduire et même annihiler le courant de réduction et donc accéder ainsi au courant anodique dans ces conditions de polarisation. Ce dernier n'est cependant pas équivalent à celui obtenu au potentiel d'abandon.

Cette démarche générale a été entreprise sur l'alliage Zircaloy-4. La figure 19 présente l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur le Zircaloy-4 au potentiel d'abandon, déterminée à partir des spectres d'impédance (SI), en la confrontant aux résultats obtenus dans les mêmes conditions avec le code CORCY. Les résultats obtenus par cette méthode sont globalement en accord avec les calculs du code et, d'une façon générale, avec les données issues de la littérature.

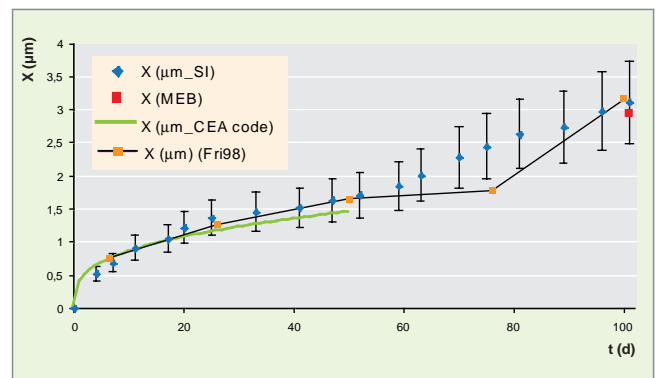


Fig. 19. Variations de l'épaisseur d'oxyde déterminée expérimentalement par spectroscopie d'impédance (SI) pour l'échantillon non polarisé (losanges bleus pleins) et épaisseur mesurée à partir des clichés pris au microscope électronique à balayage (points carrés). Comparaison avec la courbe cinétique calculée dans ces conditions à partir du code CORCY du CEA et celle proposée par A. FRICHET *et al.* (courbe continue noire et points oranges [10]).

La figure 20 présente, quant à elle, les variations du courant anodique obtenu sur un échantillon polarisé à 270 mV au-dessus du potentiel de corrosion libre. Cette courbe met en évidence que le potentiel influe relativement peu sur la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 en conditions primaires REP. Elle permet, en outre, d'observer, pour la première fois au CEA, la transition cinétique *in situ* et en temps réel. Ces résultats valident la démarche adoptée et ouvrent de nouvelles perspectives pour la compréhension des mécanismes de corrosion des alliages à base de zirconium.

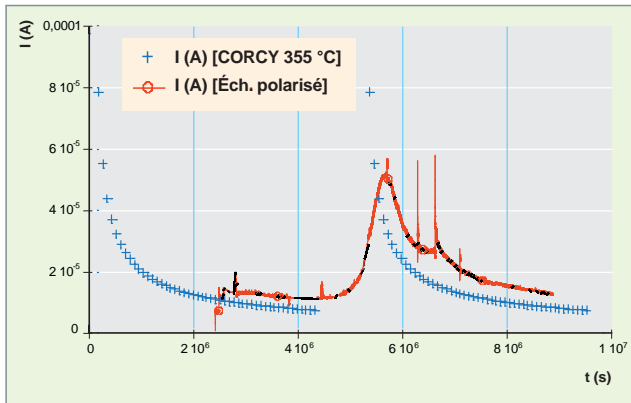


Fig. 20. Évolution du courant anodique pour un échantillon d'alliage de zirconium polarisé à +270 mV et comparaison avec la courbe de courant déduite de la cinétique de corrosion modélisée avec le code CORCY : mise en évidence *in situ* et en temps réel de la transition cinétique (pic à $6 \cdot 10^6$ s).

La corrosion uniforme des alliages de nickel : caractérisation de la couche passive et mécanismes de croissance

Les alliages passivables, comme les aciers inoxydables et les alliages de nickel, sont largement utilisés dans le circuit primaire des REP, en raison de leur bonne tenue à la corrosion uniforme. Ce comportement est lié à la formation d'une couche d'oxyde, dite « couche passive », qui forme un film continu et protecteur. Ce phénomène, en condition primaire de type REP, dépend autant de la nature et de la métallurgie de l'alliage que de la physico-chimie du milieu. Cette dépendance influe à la fois sur les cinétiques de corrosion, en termes d'oxydation et de relâchement, et sur la nature des couches d'oxydes (composition et morphologie).

Les paramètres pertinents se classent le plus souvent en trois catégories principales :

- la première concerne les caractéristiques des matériaux étudiés : composition de l'**alliage***, rugosité de la surface, taille de grain en surface, taux d'érouissage ;
- la seconde catégorie concerne les caractéristiques chimiques du milieu : pH, pression partielle de H_2 , teneur en O_2 dissous, teneur en cations métalliques, teneur en bore, teneur en lithium ;
- la troisième concerne les caractéristiques thermohydrauliques du milieu : température et débit, principalement.

Afin de comprendre les processus de corrosion, il est nécessaire, d'une part, de mieux connaître la structure de la couche d'oxydes se formant en milieu primaire et, d'autre part, d'ap-

préhender plus précisément les mécanismes mis en jeu dans la croissance de cette couche.

La caractérisation des couches d'oxydes doit être réalisée à l'aide d'analyses permettant d'étudier des couches allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, un ensemble de méthodes d'analyse, tels que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la spectrométrie de photoélectrons X (XPS), la photoélectrochimie (PEC) et la microphotoélectrochimie (MPEC) a été mis en place.

Comme le montre la figure 21 sur une observation au MET d'une couche d'oxyde formée sur un **alliage 690*** en condition primaire des REP, la couche d'oxyde comprend deux sous-couches. La couche interne est une couche continue majoritairement formée de spinelle riche en chrome (chromite mixte $Ni_{(1-x)}Fe_xCr_2O_4$). De plus, des nodules de chromine (Cr_2O_3) sont également présents à l'interface alliage-spinelle. D'après les résultats obtenus par microphotoélectrochimie, ces nodules sont répartis uniformément dans la couche d'oxyde. En outre, des observations MET réalisées sur des échantillons présentant des défauts de surface en plus grand nombre mettent en évidence une plus grande quantité de nodules. Cela prouve que la germination de cette phase est à relier aux défauts de surface présents [11].

La couche externe discontinue est formée de précipités comportant, d'une part, des grosses cristallites de spinelle riche en fer ($Ni_{(1-z)}Fe_{(2+z)}O_4$) et, d'autre part, des hydroxydes (notamment $Ni(OH)_2$). Les observations de surface par MEB montrent que la quantité de spinelle précipité dépend à la fois des défauts de surface de l'alliage (qui jouent le rôle de sites de germination préférentielle pour l'apparition des précipités) et de l'orientation cristalline des grains du substrat métallique. Il est à noter que cette couche, contrairement à la couche interne, ne présente pas un aspect « barrière » vis-à-vis de la corrosion [12].

Enfin, l'alliage sous-jacent à la couche d'oxyde peut présenter une zone appauvrie en chrome.

Le film passif des alliages de nickel corrodés en milieu primaire correspond donc à la couche interne riche en chrome. Afin de mieux appréhender la croissance de cette couche, des expériences de marquage et de traçage ont été mises en œuvre.

Dans un premier temps, des marqueurs d'or ont été déposés à la surface d'échantillons d'alliage 690. Ces derniers ont ensuite été corrodés en milieu primaire REP. Enfin, le marqueur est repéré dans la couche d'oxyde à l'aide de la spectroscopie RBS (rétrodiffusion de RUTHERFORD). Ces expériences permettent de savoir si l'édification du réseau de l'oxyde a lieu à l'interface interne (croissance interne / anionique) ou à l'interface externe (croissance externe / cationique).

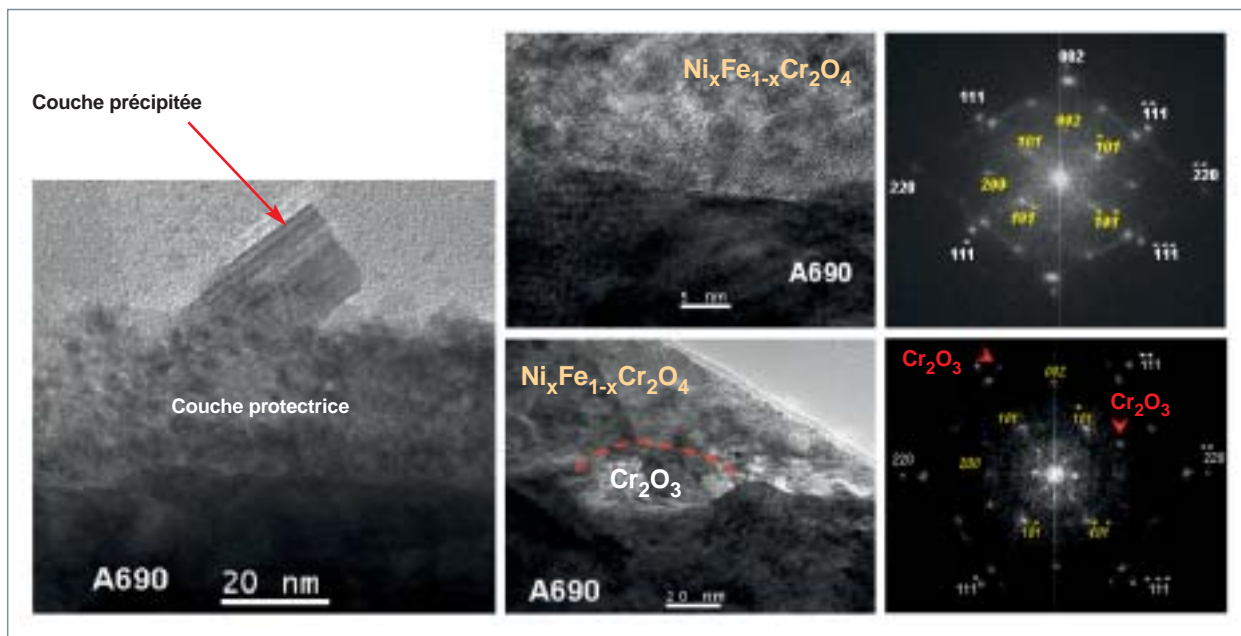


Fig. 21. Observation par MET, MET haute résolution et diffraction locale de la couche d'oxyde formée sur un alliage 690 corrodé 858 h en milieu primaire des REP (325 °C, 1 000 ppm de bore sous forme H_3BO_3 avec 2 ppm de lithium sous forme de LiOH, soit un pH de 7,2 à 325 °C, une concentration en hydrogène dissous de l'ordre de $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Observations réalisées par M. SENNOUR (ENSMP).

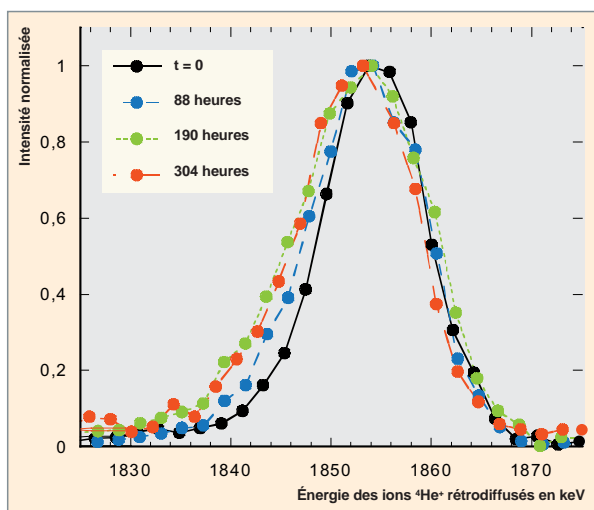


Fig. 22. Évolution de l'énergie des particules $^4\text{He}^+$ rétrodiffusées par des atomes d'or, mesurée par rétrodiffusion Rutherford en fonction de la durée de corrosion

L'énergie des particules $^4\text{He}^+$ rétrodiffusées par l'or, mesurée par RBS et représentée sur la figure 22, met en évidence un mécanisme anionique d'oxydation : le sommet du pic de l'or ne bouge pas, ce qui implique que l'or reste localisé en extrême surface, donc un mécanisme de croissance interne. Ce résultat sur la croissance anionique de la couche interne couplée aux études par photoélectrochimie, qui ont montré une semi-

conduction de type n pour les oxydes composant la couche interne, a permis de conclure que le défaut diffusant dans la couche est un défaut en substitution dans le sous-réseau anionique. Il peut ainsi s'agir soit de la lacune d'oxygène, soit du groupement hydroxyle en substitution de l'oxygène.

Des expériences de corrosion séquentielle ont également été réalisées avec un traceur isotopique oxygène-18. Ainsi, des échantillons ont d'abord été corrodés en milieu aqueux REP « classique » $H_2^{16}O$, puis en milieu primaire mais enrichi en $H_2^{18}O$ (mélange 20 % $H_2^{18}O$ – 80 % $H_2^{16}O$). La couche d'oxydes ainsi formée au cours de ces deux séquences de corrosion est ensuite analysée par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). L'accumulation d'oxygène-18 à l'interface alliage-oxyde (fig. 23) montre que la croissance de la couche d'oxyde se fait principalement à l'interface métal / oxyde. Cette croissance est majoritairement la conséquence d'un mécanisme anionique par l'intermédiaire de courts-circuits de diffusion (joints de grains).

Le mécanisme de croissance de la couche continue de spinelle est donc la conséquence d'une diffusion anionique aux joints de grains de l'oxyde [13]. À partir de ces expériences, un coefficient de diffusion aux joints de grains de l'ordre de $1.10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ a pu être déterminé à l'aide de la méthode de WHIPPLE et LE CLAIRE.

Ces résultats sur la caractérisation des couches nanométriques d'oxydes et sur les mécanismes de croissance de ces couches apportent des données essentielles dans l'objectif d'une modélisation mécaniste des processus de corrosion des alliages de nickel. Ils conduisent à la description d'un méca-

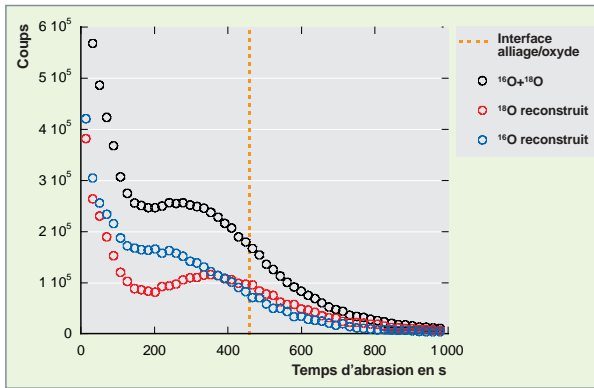


Fig. 23. Profils SIMS retraités de l'oxygène 16, de l'oxygène 18 et de l'oxygène total mesuré sur un alliage 690 corrodé 406 heures en $H_2^{16}O$ et 144 heures en mélange $H_2^{16}O-H_2^{18}O$ dans des conditions représentatives des REP.

nisme réactionnel de formation de la couche passive, comme schématisé sur la figure 24, à mettre en équation les mécanismes concernés et ainsi à modéliser le comportement passif des alliages de nickel en milieu REP.

Le code PACTOLE, un outil intégrateur

La corrosion généralisée dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression (REP) est minimisée par le choix des matériaux des différents composants et par l'utilisation d'une chimie coordonnée acide borique / lithine et hydrogène dissous, de façon à travailler en milieu basique et réducteur lors du fonctionnement normal et des arrêts à chaud. La corrosion généralisée est faible et ne constitue pas un problème pour l'intégrité des différents composants du circuit primaire. Cependant, elle conduit à relâcher dans l'eau primaire des ions métalliques en faible concentration (de l'ordre du $\mu g.kg^{-1}$). Ces ions sont transportés dans l'eau du circuit primaire (pour rappel, l'eau du circuit primaire représente un volume de 200 à 300 m^3 , selon les réacteurs, et effectue un tour complet en 20 secondes). Ils peuvent précipiter dans cette eau pour former des particules ou, en surface des parois, pour former un dépôt solide. Ce dépôt peut lui-même s'éroder en particules qui sont susceptibles d'adhérer ensuite à d'autres parois. Ces principaux mécanismes sont illustrés sur la figure 25.

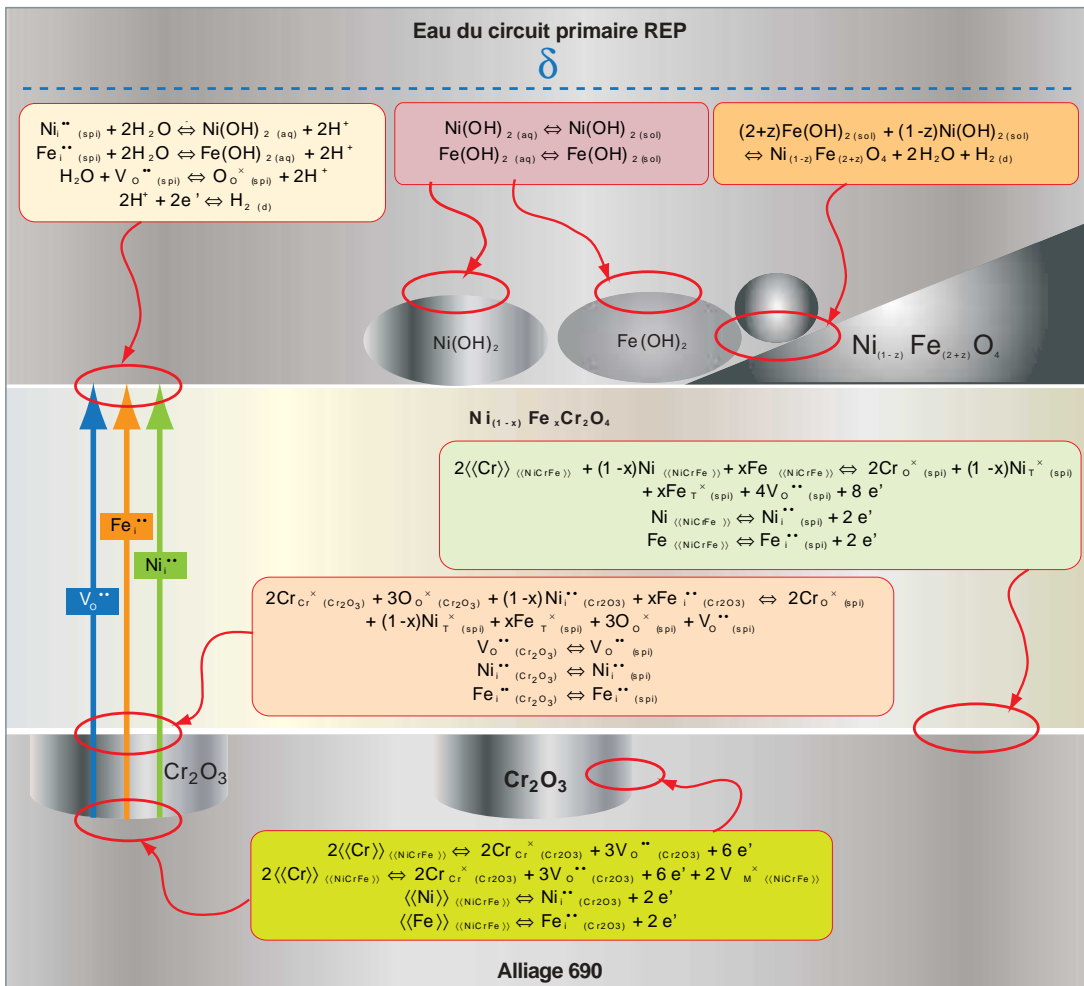


Fig. 24. Schéma réactionnel de l'oxydation des alliages de nickel en milieu primaire des REP.

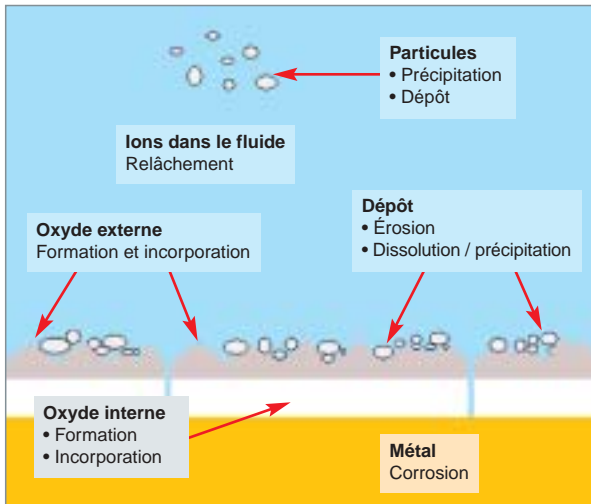


Fig. 25. Principaux mécanismes de transfert de masse affectant les différents milieux dans un volume de contrôle.

Dans le cœur du réacteur, certains éléments chimiques, comme le nickel, peuvent se transformer en radio-isotopes sous le flux de neutrons, ce qui constitue la source de contamination radioactive en produits de corrosion qui peut, ensuite, aller se redéposer dans tout le circuit, d'où l'expression de « transfert de contamination ». Ces différentes étapes sont schématisées sur la figure 26. Diminuer cette contamination constitue un enjeu très important pour des exploitants et constructeurs de centrales nucléaires, puisqu'elle est la source principale de la dose (85 %) reçue par le personnel lors des opérations de maintenance et de rechargement [14]. Deux isotopes du cobalt, Co 58 et Co 60, provenant respectivement de l'activation du nickel et du cobalt (éléments produits par la corrosion des différents éléments constitutifs du circuit primaire), représentent plus de 80 % de la dosimétrie opérationnelle :

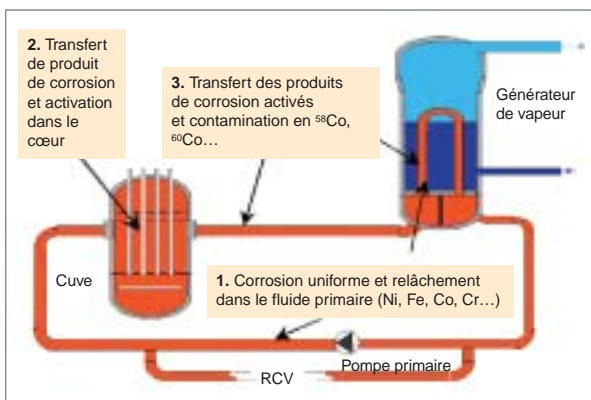
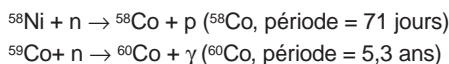


Fig. 26. Principe du transfert de contamination par les produits de corrosion activés dans le circuit primaire des REP.

L'estimation des radionucléides à vie longue (Ni 59, Ni 63, Nb 94 ...) présente également un grand intérêt pour la gestion des déchets résultant de la déconstruction des centrales.

La prédiction de l'activité du circuit primaire due aux produits de corrosion constitue un des objectifs du CEA dans son effort de soutien aux industriels. Elle est fondée sur la compréhension du comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire. La simulation numérique du transfert de contamination par les produits de corrosion activés qui en résulte est un défi, puisque cela implique la prise en compte de nombreux mécanismes physiques (neutronique, thermohydraulique, thermophorèse, érosion, turbulence, diffusion brownienne ...) et chimiques (spéciation, précipitation, dissolution, corrosion ...). En plus des difficultés intrinsèques à la modélisation multiphysique, le circuit primaire d'un réacteur nucléaire présente des conditions inusuelles et sévères (250 °C - 340 °C, 150 bars, flux neutronique important, vitesse d'écoulement de l'eau jusqu'à 10 m.s⁻¹), ce qui explique que les mesures sont difficiles à réaliser et, par conséquent, assez rares.

Le CEA a cependant entrepris de développer, depuis plus de trente ans, une R&D destinée à étudier l'impact des paramètres de conception des REP et des paramètres de fonctionnement sur le transfert de contamination. L'effort porte sur plusieurs volets :

- acquisition de données de solubilité avec l'installation SOZIE et développement de bases de données thermodynamiques pour les espèces ioniques en phase aqueuse à haute température ;
- nouvelle modélisation de la spéciation des espèces chimiques en phase aqueuse qui prend en compte les différentes phases solides présentes ;
- expériences sur boucles d'essai (p. ex., CORELE ou CIRÈNE) dans des conditions représentatives des REP ;
- mesures de contamination en réacteur avec le procédé EMECC (Ensemble de Mesures et d'Étude de la Contamination des Circuits) ;
- modélisation et simulation numérique.

De fait, le code PACTOLE (Prédiction du comportement et de l'ACTivation des produits de corrosion dans le circuit primaire des réacteurs à eau (O) légère) est développé depuis les années 70. Le but de ce code est la détermination de l'activité surfacique déposée sur les différentes surfaces et l'activité volumique de l'eau dans le circuit primaire. La modélisation de nombreux mécanismes physiques bénéficiait des connaissances antérieures publiées dans la littérature (sur la corrosion, l'hydrodynamique, le transport des particules [transfert de masse], l'activation, etc.), mais aussi des expériences effectuées notamment en France (CEA, EDF...) et aux États-

Unis (Westinghouse), dans le cadre de l'accord quadripartite CEA, EDF, FRA, Westinghouse) et de l'expertise résultant d'un grand nombre de campagnes de mesures en réacteur. Depuis lors, le code PACTOLE a été utilisé par le CEA et ses partenaires industriels pour l'aide à la conception et à l'exploitation des centrales nucléaires. De nos jours, le code PACTOLE est considéré non seulement comme un outil pour la simulation numérique destiné à être prédictif, mais également comme un outil qui doit fédérer toutes les connaissances utiles pour progresser dans la maîtrise de la contamination par les produits de corrosion activés. Pour atteindre cet objectif, le code PACTOLE est aujourd'hui (depuis la version V3.0) un code orienté objet, avec le C++ comme langage de programmation, de façon à pouvoir aisément modifier la physique liée à un mécanisme particulier, dès que la connaissance a progressé sur un sujet particulier. Une modélisation du circuit primaire en volumes de contrôle est utilisée, et des équations instationnaires de bilan de masse sont résolues pour chaque isotope i dans un milieu j pour un volume de contrôle considéré :

$$\frac{\partial M_j^i}{\partial t} = \sum_s source - \sum_p puits + \dot{m}_{entrant} - \dot{m}_{sortant}$$

M_j^i est la masse de l'isotope i dans le milieu j ,
 $\sum source$ (respectivement $\sum puits$) est la somme des transferts de masses menant à un accroissement (respectivement une diminution) de la masse de l'isotope i dans le milieu j ,
 $\dot{m}_{entrant} - \dot{m}_{sortant}$ est la variation de masse de l'isotope i dans le milieu j liée à la convection de l'eau primaire. Une discrétisation typique du circuit primaire est effectuée. Les volumes sont déterminés de façon à représenter correctement les surfaces mouillées, les vitesses du fluide, la composition des matériaux, sous et hors flux neutronique.

Dans un même volume de contrôle, les interactions entre milieux (métal, oxyde interne, oxyde externe, dépôt, ion, particule, filtre et résine), qui vont donner lieu à des transferts de masse (termes sources et puits dans l'équation de conservation de la masse), sont représentées sur la figure 27. En raison de la nature modulaire du code (langage orienté objet), il est aisé de rajouter un isotope, un milieu ou une interaction nouvelle entre milieux. Cela permet d'intégrer de nouveaux modèles physico-chimiques, au fur et à mesure qu'ils deviennent disponibles. Cela permet donc de s'inscrire dans une boucle d'amélioration continue : recherche amont, développement de modèles, expériences pour l'acquisition de données, expériences pour la validation de modèles, comparaison simulation / mesure système (dans des boucles d'essai de type CIRÈNE ou en réacteur). La modélisation quantitative de la corrosion généralisée des différents matériaux du circuit primaire reste aujourd'hui un défi à relever. Les taux de corrosion du métal et de relâchement d'ions dans l'eau primaire sont aujourd'hui découplés et introduits dans le jeu de données d'entrée, à partir de corrélations issues de mesures en boucle d'essai. Notons que cela permet de prendre en compte les influences respectives d'états de surface différents, ce qui peut expliquer les différences d'activité globale entre réacteurs réputés identiques.

Un exemple de comparaison simulation mesure en réacteur est donné sur la figure 28. Cinq cycles de fonctionnement d'un REP français de 1 300 MWe ont été simulés. Les mesures (ronds avec les barres d'erreur) correspondent aux mises en arrêt pour rechargement. Ces mesures par spectrométrie gamma ne peuvent s'effectuer que lors des arrêts, car le flux neutronique, en fonctionnement normal, produit un radio-iso-

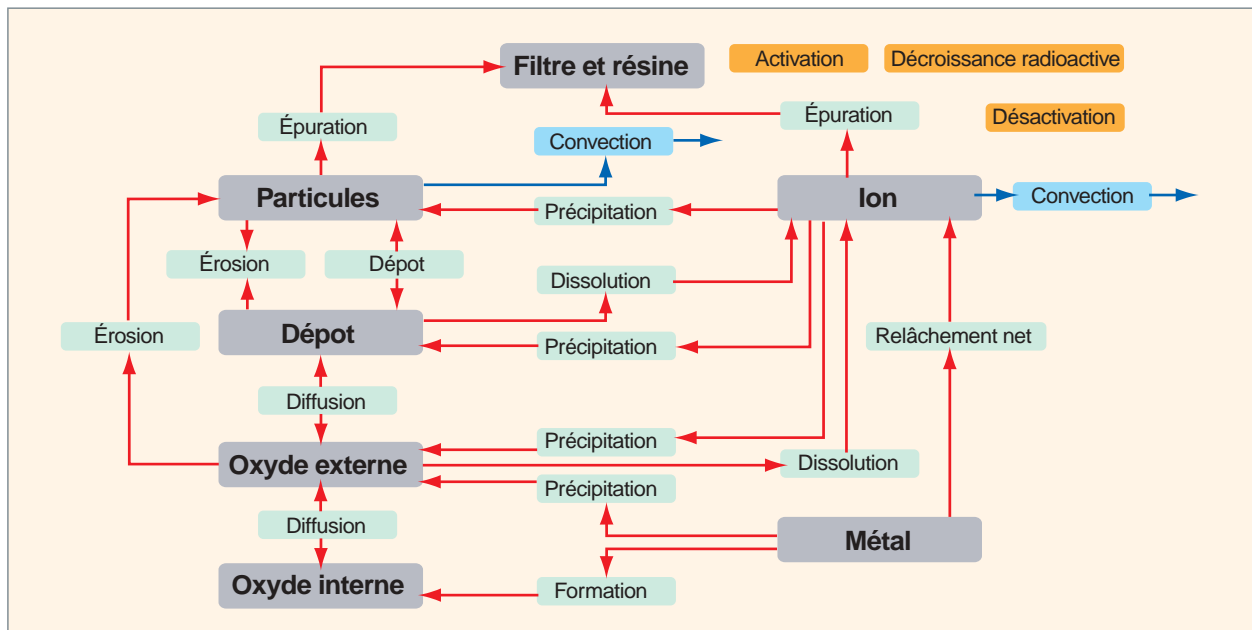


Fig. 27. Interactions entre les différents milieux dans un volume de contrôle dans le code PACTOLE V3.0 (les milieux sont en gris, la convection en bleu clair, les mécanismes liés à la neutronicité en orange et les autres en vert clair).

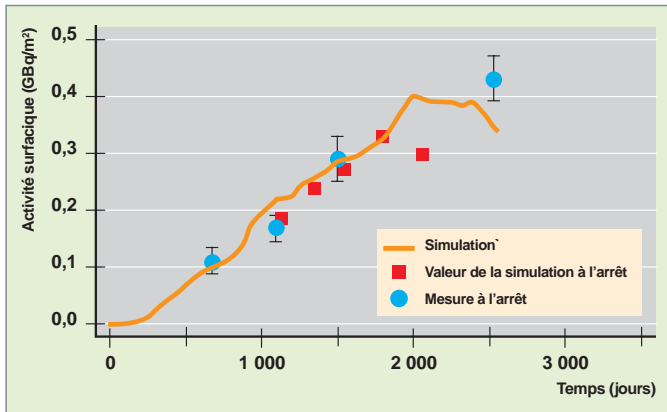


Fig. 28. Comparaison entre la simulation avec le code PACTOLE V3.0 et des mesures d'activité déposée en CO 60 sur un générateur de vapeur d'un REP français.

tope à durée de vie très brève (période de 7,17s), l'azote 16, qui émet un rayonnement *gamma* très énergétique. Ce rayonnement interdit, d'une part, l'accès au circuit primaire, mais bloque également toute possibilité de réaliser une mesure en ligne par spectrométrie *gamma* des activités déposée et volumique de la contamination, lors du fonctionnement du réacteur. Les carrés correspondent à la valeur simulée à l'instant de la mesure en centrale (*i.e.* lors de l'arrêt). On constate un bon accord entre simulation et mesure.

Il est intéressant de remarquer que la problématique est strictement similaire pour le circuit de refroidissement des machines de fusion de type « tokamak ». Par exemple, pour le tokamak ITER, le circuit de refroidissement envisagé contient également de l'eau. Certains matériaux diffèrent (p. ex., le cuivre), les températures de fonctionnement de l'eau sont plus basses, ce qui nécessite de compléter la base de données thermodynamiques pour des oxydes contenant du cuivre. Les neutrons produits ont une énergie initiale de 14,7 MeV, ce qui modifie le calcul du taux d'activation. Une version « tokamak » de PACTOLE a donc été dérivée (PACTITER [15]) et est utilisée pour les estimations de débit de dose pour le dossier de sûreté d'ITER. Enfin, signalons que, dans le but d'intégrer la modélisation du transfert de contamination par les actinides, produits de fission et de corrosion dans un même outil, le CEA développe une nouvelle application, le code OSCAR. Ce code reprend, avec des améliorations, la modélisation de PACTOLE pour les produits de corrosion. Pour les produits de fission et actinides, la partie circuit primaire est utilisée en conjonction avec un nouveau module pour le terme source, de façon à obtenir une meilleure description physique des phénomènes modélisés et une extension du domaine de validité (haut taux de combustion et MOX).

L'influence de la chimie de l'eau sur la corrosion et la contamination

La prédiction du comportement matériaux-fluide repose, d'une part, sur la prise en compte de systèmes complexes, comme par exemple la présence d'oxydes mixtes à structure spinelle $(Ni, Fe, Co, \dots)_1(Fe, Cr, \dots)_2O_4$ sur les alliages de nickel (alliages 600, 690, 800), et, d'autre part, sur l'obtention de données thermodynamiques fiables pour les enthalpies libres de réaction dans les conditions thermo-mécaniques et physico-chimiques des réacteurs. Cela se traduit, dans nos laboratoires, par l'acquisition de données en conditions représentatives des réacteurs (fig. 29) : mesures de concentration d'équilibre, de coefficient de partage liquide-vapeur, de potentiel redox ou de pH.

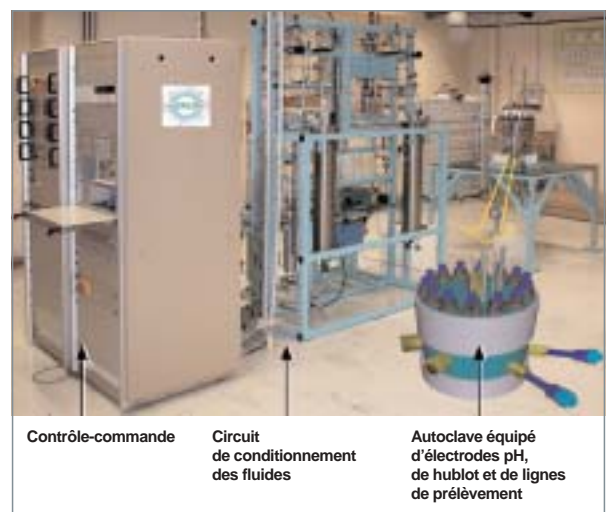


Fig. 29. L'instrument IRIS-AHT pour l'investigation de la spéciation en milieu aqueux à haute température et haute pression.

L'exploitation de ces données conduit, d'une part, à alimenter des bases comme la base de données thermodynamiques génériques ATHENA, et, d'autre part, à développer des outils dédiés à la thermodynamique des milieux aqueux à haute température, comme, par exemple THERMODY (fig. 30).

À l'issue de ces étapes, un transfert de connaissances vers des outils industriels est rendu possible via le module de chimie PHREEQCEA. Ce module a été développé pour le code de simulation OSCAR du CEA en adaptant le « code géochimique » PHREEQC du US Geological Survey aux problèmes des REP. Le but était de bénéficier d'un moteur de calcul robuste et adapté aux calculs intensifs. En effet, la simulation du transfert des radio-contaminants dans le circuit primaire d'un réacteur, durant plusieurs cycles de fonctionnement, nécessite plusieurs milliers d'appels au module de chimie.

Cette démarche nous a permis de simuler complètement et de façon satisfaisante la mise en arrêt à froid reproduite expérimentalement en laboratoire, c'est-à-dire la baisse de tempé-

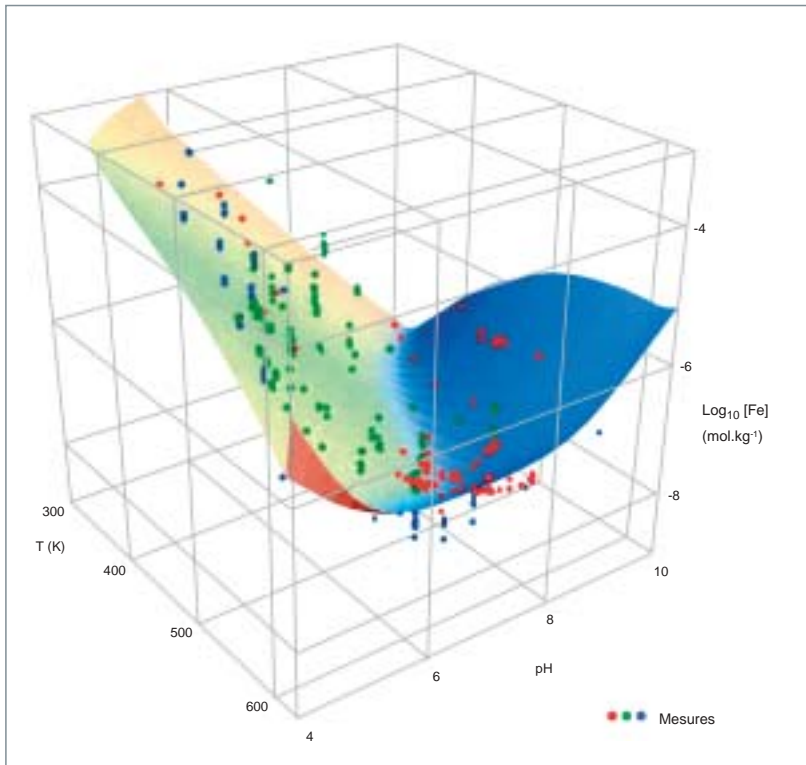


Fig. 30. Exemple de comparaison entre des mesures expérimentales de solubilité de la magnétite et les valeurs calculées par le code PHREEQCEA.

rature de 300 °C à 25 °C, le changement d'acidité du milieu suite à la **boriation*** du fluide, le changement de potentiel redox lors du passage d'un milieu réducteur à un milieu oxydant et la brusque augmentation du relâchement de produits de corrosion dans le fluide lors de ce transitoire. La figure 31 illustre ce type de résultat expérimental et théorique.

L'étape suivante consiste à prendre en compte une plus grande diversité de produits de dégradation potentiellement présents dans le circuit des réacteurs à eau pressurisée, c'est-à-dire d'autres produits de corrosion, d'activation et de fission (Mn, Mo, Zn, Ag, Zr, Nb, Xe, I, etc.).

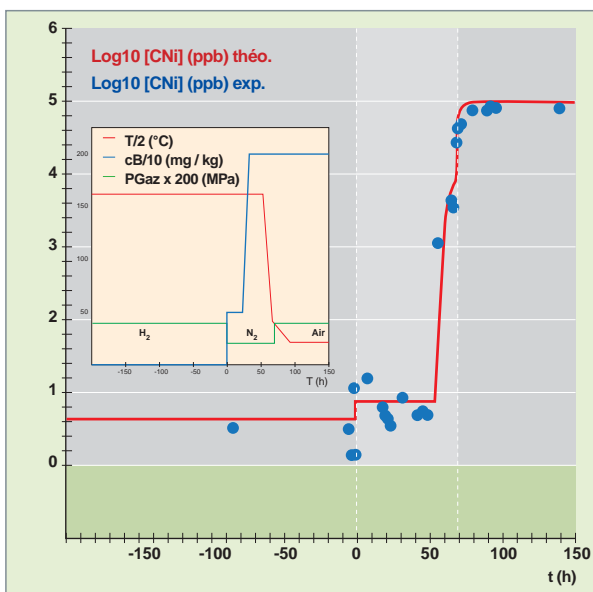


Fig. 31. Comparaison entre les résultats expérimentaux de laboratoire et les résultats de simulation d'un transitoire de mise en arrêt à froid de réacteur à eau sous pression. Les évolutions des concentrations en nickel mesurées et calculées (en échelle logarithmique) sont présentées en fonction du temps, le zéro correspondant au début de la simulation de l'arrêt dont les évolutions de température, de chimie (teneur en bore et redox à travers les teneurs en hydrogène, azote et air) sont dans le petit diagramme interne à la figure.

L'effet de la radiolyse* sur la corrosion uniforme

Depuis la mise en service des premiers réacteurs, un nombre considérable de travaux ont été menés pour mettre en évidence les processus fondamentaux qui se produisent dans les solides ou les liquides – l'eau en particulier – irradiés par les particules émises par des radioéléments. L'utilisation de faisceaux de particules, électrons ou ions, produits à partir de différents accélérateurs au lieu de sources externes de radio-nucléides, a permis de mener des expériences modèles dans de larges gammes de flux, **fluence*** et énergie. Les progrès ainsi réalisés ont conduit à mettre en évidence les mécanismes élémentaires à l'échelle microscopique et à modéliser les effets macroscopiques des irradiations à long terme. Comparée à la littérature sur les solides ou l'eau, celle sur les interfaces solide / eau irradiées apparaît tout à fait limitée. Les travaux présentés ici illustrent ceux qui ont commencé dans le cadre d'une démarche fondamentale associant la Direction des sciences de la matière (DSM) et la Direction de l'énergie nucléaire (DEN). Le but est de mettre en évidence puis d'identifier les réactions élémentaires qui contrôlent les propriétés électrochimiques d'interfaces métal / eau irradiées dans des réacteurs à eau [16].

Les expériences utilisent différents types de faisceaux de particules qui diffèrent par leur énergie initiale et la nature des particules :

- électrons (DSM/DRECAM, 0,2-2,5 MeV et 10 MeV, CNRS / LCP 5-9 MeV) ;
- ions (CNRS / CERI H+ 34 MeV ou He²⁺45 MeV).

Quelques expériences ont aussi été réalisées avec des sources *gamma* externes.

Il est essentiel de réaliser des mesures électrochimiques *in situ* qui permettent de comparer directement les données obtenues sur les mêmes électrodes avant, sous et après irradiation. Les cellules électrochimiques utilisées sous faisceau d'ions ou d'électrons de basse énergie 0,2-5 MeV ont été conçues pour mesurer *in situ* le potentiel en circuit ouvert et la réponse en courant, en fonction d'un potentiel variable imposé (voltampérométrie) d'une interface disque / eau irradiée dans une géométrie où les ions ou les électrons sortent du solide pour pénétrer dans l'eau. La fenêtre d'entrée est remplaçable. Pour les faisceaux d'électrons de haute énergie, les disques sont immergés et placés sur le trajet des électrons qui irradient l'eau contenue dans la cellule électrochimique.

La réponse électrochimique des interfaces sous faisceau dépend à la fois des espèces radiolytiques produites dans l'eau, des espèces relâchées par l'électrode dans l'eau et de l'altération de la surface métallique. D'autres processus décrits dans la littérature peuvent aussi intervenir suivant la nature métallique ou non de la couche à la surface des disques.

Les figures 32 et 33 illustrent le comportement d'une électrode en platine Pt plongée dans une solution Na₂SO₄, en absence ou en présence d'éthanol 0,8 M (l'éthanol réagissant avec les radicaux OH produits par radiolyse) avant, pendant et après irradiation par des pulses d'électrons de 10 MeV de durée 10 ns arrivant à une fréquence de répétition de 10 Hz. Avant l'arrivée du faisceau, le potentiel libre en présence d'eau pure (fig. 32) a une valeur stable de 290 mV_{ECS} (potentiel mesuré par rapport à une électrode « de référence » au Calomel Saturé – ECS). L'arrivée du faisceau provoque une montée immédiate du potentiel qui atteint en quelques secondes une valeur maximale de 422 mV_{ECS}. Ensuite, le potentiel décroît et, rapidement, au bout de 20 min d'irradiation, tend vers une valeur quasi stationnaire oxydante de 347 mV_{ECS}. À la coupure du faisceau, le potentiel chute et atteint une valeur de 310 mV_{ECS}, seulement 20 mV_{ECS} au-dessus de sa valeur avant irradiation. En présence d'éthanol, le potentiel libre avant irradiation est de 136 mV_{ECS}. Sous faisceau, le potentiel passe par un maximum oxydant de 300 mV_{ECS} avant d'atteindre une valeur quasi stationnaire réductrice de -457 mV_{ECS}.

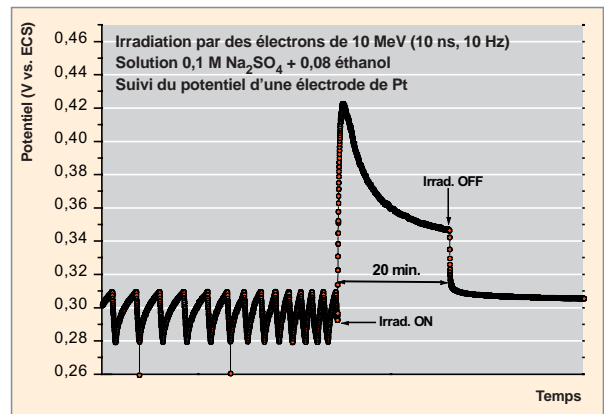


Fig. 32. Évolution avant, pendant et après irradiation du potentiel d'une électrode de platine immergée dans une solution Na₂SO₄ 0,1 M. La solution est irradiée à une fréquence de 10 Hz par des pulses d'électrons d'énergie initiale de 10 MeV, de durée 10 ns.

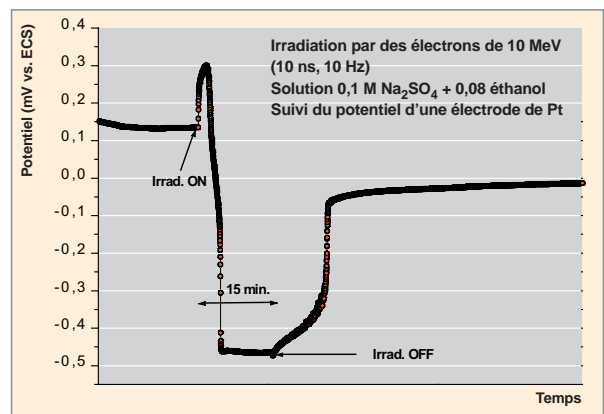


Fig. 33. Évolution avant, pendant et après irradiation du potentiel d'une électrode de platine immergée dans une solution Na₂SO₄ 0,1 M et 0,08 M éthanol. La solution est irradiée à une fréquence de 10 Hz par des pulses d'électrons d'énergie initiale de 10 MeV, de durée 10 ns.

La comparaison des figures 32 et 33 montre que la composition chimique de la solution a un effet déterminant sur l'évolution du potentiel de l'électrode.

La seconde illustration (fig. 34) concerne le comportement électrochimique d'un acier inoxydable de type 316L sous irradiation. Le potentiel de corrosion augmente significativement sous irradiation et atteint, en quelques minutes, une valeur de 120 mV_{ECS}, pour ensuite atteindre lentement 130 mV_{ECS}. Après irradiation, le potentiel dérive lentement en augmentant : environ 40 min après la coupure du faisceau, le potentiel atteint une valeur de 140 mV_{ECS}. Les courbes de polarisation avant et pendant l'irradiation mettent en évidence une augmentation de la vitesse de la réaction cathodique sous irradiation, probablement liée à la présence de nouvelles espèces oxydantes.

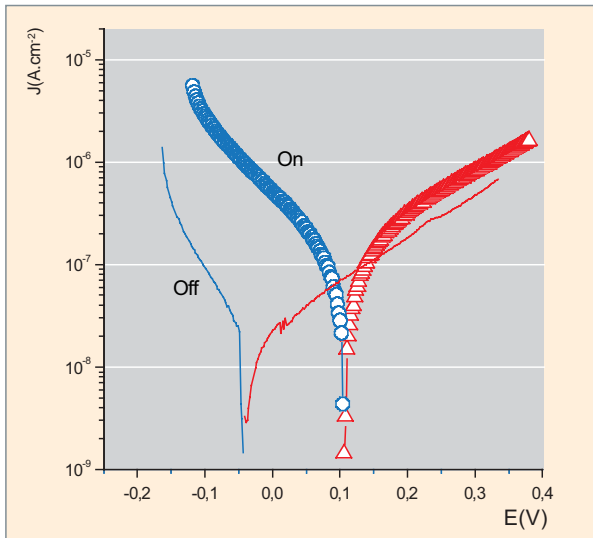


Fig. 34. Densité de courant, en fonction de la polarisation avant et sous irradiation, pour une électrode acier 316L, après neuf balayages de polarisation.

Les courants de corrosion déterminés à partir de la figure 34 sont sous irradiation de $1.1 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$, soit environ un ordre de grandeur plus élevé qu'avant irradiation, $1,71 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$. Pour des électrodes en acier inoxydable de type 316L, la figure 35 montre que le courant de corrosion sous faisceau d'électrons pulsés 10 MeV, 10 ns, 1-40 Hz augmente linéairement avec le flux pour des irradiations où l'on a fait varier les flux sans renouvellement de la solution.

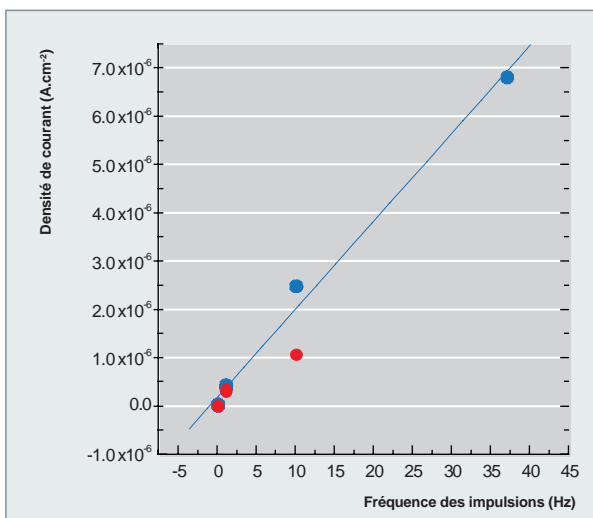


Fig. 35. Variation du courant de corrosion sous faisceaux pulsés d'électrons (énergie 10 MeV, durée d'impulsion 10 ns, fréquence de répétition 1-40 Hz) pour deux électrodes 316L irradiées dans une géométrie eau / électrode / eau et préparées aux mêmes dates dans les mêmes conditions. Le rapport des flux est dans le rapport des fréquences de répétition des impulsions.

Tous ces résultats mettent en évidence une forte influence de la radiolyse sur le potentiel de corrosion des matériaux passivables comme les aciers inoxydables ou les alliages de zirconium ou de nickel. À travers cette influence, ce sont donc les phénomènes de corrosion uniforme et de corrosion localisée qui se trouvent affectés par la radiolyse. Dans cette perspective, une cellule de radiolyse en milieu aqueux à haute température (300 °C) et haute pression (10 MPa) a été développée (fig. 36). Cette cellule permet de faire un suivi électrochimique en température sous flux irradiant pour mettre en évidence la radiolyse et ses effets sur l'altération d'une électrode.

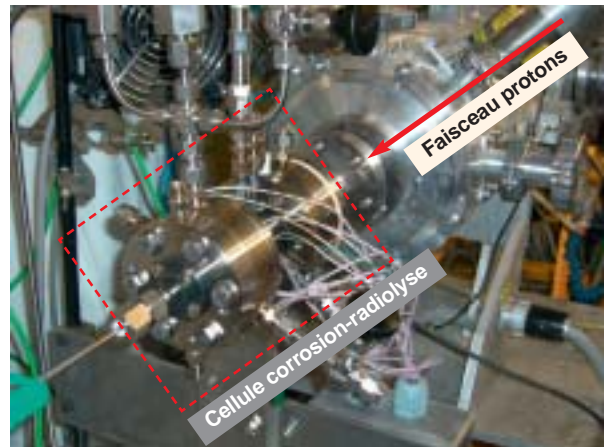


Fig. 36. Cellule de corrosion-radiolyse haute température reliée à l'accélérateur du CERI.

Les premières expériences de radiolyse et de corrosion d'un acier inoxydable ont ainsi été réalisées avec succès en février 2008 sur le cyclotron du CERI, à Orléans, sous un flux de protons. Le milieu de l'étude simulait le milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau pressurisée. Cette première campagne d'essais a permis de montrer le bon fonctionnement du dispositif et de commencer à étudier le comportement des aciers inoxydables sous radiolyse à différentes températures comprises entre 25 °C et 300 °C. Les mesures *in situ* et les analyses des prélèvements de milieu permettront également de mieux connaître les effets de l'irradiation sur les propriétés physico-chimiques de l'eau à haute température et haute pression. Ces données seront très utiles au développement des modèles électrochimiques du comportement des alliages sous radiolyse à des températures et pressions élevées.

► Références

- [1] NF EN ISO 8044, avril 2000, « Corrosion des métaux et alliages – termes principaux et définitions ».
- [2] J. GODLEWSKI, P. BOUVIER, G. LUCAZEAU and L. FAYETTE, « *Stress distribution measured by Raman spectroscopy in zirconia films formed by oxidation of Zr-based alloys* ». Zirconium in Nuclear Industry :

Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, G.P Sabol and G. Moan, Eds, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000, pp. 877-900.

[3] P. BOSSIS, F. LEFEBVRE and P. BARBERIS, Galerie A., « *Corrosion of zirconium alloys: link between the metal / oxide interface roughness, the degradation of the protective oxide layer and the corrosion kinetics* », Materials Science Forum, 2001, n°s 369-372, pp. 255-262.

[4] D. PÊCHEUR, V.P. FILIPPOV, A.B. BATEEV, J.J. IVANOV, « *Mössbauer investigations of the chemical states of tin and iron atoms in zirconium alloy oxide film* », Zirconium in the Nuclear Industry : thirteen International Symposium, ASTM STP 1423, Gerry Moan and Peter Rudling Eds, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002, pp. 135-153.

[5] D. PÊCHEUR, J. GODLEWSKI, J. PEYBERNÈS, L. FAYETTE, M. NOÉ, A. FRICHET and O. KERREC, « *Contribution to the understanding of the effect of the water chemistry on the oxidations kinetics of Zircaloy-4 cladding* », Zirconium in the Nuclear Industry : twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, G.P Sabol and G. Moan, Eds, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000, pp. 793-811.

[6] P. BOSSIS, D. PÊCHEUR, K. HANIFI, J. THOMAZET and M. BLAT, « *Comparison of the High Burn-up Corrosion on M5 and low Tin Zircaloy-4* », Zirconium in the Nuclear Industry : fourteen International Symposium, ASTM STP 1354, Journal of ASTM International, June 2005, in press.

[7] A. GIORDANO, J. PEYBERNÈS, « *COCHISE – code de prévision de la corrosion externe des gaines d'assemblages combustibles* », *Journal de Physique IV France* 11, 2001, p. 151-164.

[8] V. BOUINEAU, A. AMBARD, G. BÉNIER, D. PÊCHEUR, J. GODLEWSKI, L. FAYETTE and T. DUVERNEIX, « *A new model to predict the oxidation kinetics of zirconium alloys in PWR* », ASTM 15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, June 24-28, 2007, Sunriver, Oregon, paper ID JAI101312-07.

[9] M. TUPIN, C. BATAILLON, J.P. GZLAN and P. BOSSIS, « *High temperature corrosion of Zircaloy-4 followed by in situ impedance spectroscopy and chronoamperometry. Effect of an anodic polarisation* », chapitre 7, dans *Electrochemistry in Light Water reactors* (pp. 134-163), EFC publications, n°49, Woodhead publishing limited, Cambridge, GB (2007, ISBN 978-1-84569-240-7).

[10] A. FRICHET, P. BARBERIS and N. PETIGNY, 12th Symposium on Zirconium Industry, Toronto, Poster Session, June 15-18 (1998).

[11] MARCHETTI, Thèse de l'École des Mines de Saint-Étienne, « *Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes* », n° d'ordre 455 GP, 2007.

[12] SENNOUR, L. MARCHETTI, S. PERRIN, R. MOLINS, M. PIJOLAT and O. RAQUET, « *Characterization of the oxide films formed at the surface of Ni-base alloys in pressurized water reactors primary coolant by transmission electron microscopy* », Materials Science Forum, vol. 595-598 (2008), pp. 539-547.

[13] L. MARCHETTI, S. PERRIN, O. RAQUET and M. PIJOLAT, « *Corrosion mechanisms of Ni-base alloys in pressurized water reactor primary conditions* », Materials Science Forum, vols. 595-598 (2008), pp. 529-537.

[14] S. ANTHONI and P. RIDOUX, « *Origin of Corrosion Products in PWR Primary Circuits* », Proceedings of Eurocorr'96, Nice 24-26 September 1996, Session IX Nuclear Corrosion and Protection, IX OR 1.

[15] L. DI PACE, F. DACQUAIT, P. SCHINDLER, V. BLET, F. NGUYEN, Y. PHILIBERT and B. LARAT, « *Development of the PACTITER code and its application to safety analyses of ITER Primary Cooling Water System* », Fusion Engineering and Design, 82 (2007), pp. 237-247.

[16] E. LEONI, C. CORBEL, V. COBUT, D. SIMON, D. FÉRON, M. ROY and O. RAQUET, « *Electrochemical behaviour of gold and stainless steel under proton irradiation and active RedOx couples* », *Electrochimica Acta*, volume 53, issue 2, 1st December 2007, pp. 495-510.

► Bibliographie

[A] BÉRANGER (G.) et MAZILLE (H.), « *Corrosion des métaux et alliages – mécanismes et phénomènes* », Lavoisier, Paris, 2002.

[B] HEUSLER (K.E.), LANDOLT (D.) and TRASSATTI (S.), « *Electrochemical corrosion nomenclature* », Pure and applied chemistry, 61 (1), pp. 22-29, 1989.

[C] DIARD (J.-P.), LE GORREC (B.) et MONTELLA (C.), « *Cinétique électrochimique* », collection « Méthode », Hermann, 1996.

[D] LANDOLT (D.), « *Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des matériaux* », Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.

Christian BATAILLON, Damien FÉRON, Loïc MARCHETTI,

Stéphane PERRIN, Dominique You,

Département de physico-chimie

Vincent BOUINEAU, Dominique PÊCHEUR,

Département d'études des combustibles

Catherine CORBEL,

DSM / IRAMIS / Laboratoire des solides irradiés

Joël GODLEWSKI, Frédéric NGUYEN,

Département de technologie nucléaire

et Marc TUPIN,

Département de matériaux pour le nucléaire

La corrosion sous contrainte

Dans les réacteurs à eau sous pression, les **alliages*** utilisés (type alliages de nickel ou **aciers inoxydables***) sont donc habituellement recouverts d'une très fine couche protectrice, appelée « couche de passivation » ou « couche passive », qui s'est formée à la surface du métal par réaction entre ce métal et le milieu environnant. Souvent, c'est précisément parce que la bonne résistance à la corrosion généralisée du métal ou de l'alliage considéré est due uniquement à la protection apportée par sa couche passive que ce métal est sensible aux différentes formes de la corrosion localisée : on peut ainsi considérer que la corrosion localisée est une sorte de « maladie » de l'état passif. L'altération locale des propriétés protectrices de la couche passive peut être due à une agression chimique – c'est le cas de la corrosion par piqûres, causée habituellement par l'action de certaines espèces chimiques comme les ions chlorure – ou à une sollicitation mécanique, comme en corrosion sous contrainte. D'un point de vue pratique, l'étude de l'amorçage des phénomènes de corrosion localisée (y compris de corrosion sous contrainte) passe donc par celle de la couche passive, de son évolution, de la création de défauts dans cette couche et de sa destruction locale. Après l'amorçage, a lieu la propagation de la corrosion localisée. Cette dernière va mettre en jeu des mécanismes spécifiques et différents pour la corrosion par piqûre et la corrosion sous contrainte.

La fissuration par corrosion sous contrainte : généralités

Parmi les diverses manifestations de la corrosion, la **corrosion sous contrainte*** (CSC) est certainement l'une des formes les plus redoutées, dans la mesure où elle se traduit par une fissuration dont la phase de propagation peut être relativement rapide et intervenir après une phase d'incubation plus ou moins longue et exempte de tout signe précurseur. De surcroît, elle se produit souvent dans des milieux peu agressifs. Elle est définie dans la norme ISO 8044 (avril 2000) comme une « fissuration due à une corrosion assistée par la contrainte ». Trois acteurs principaux sont donc en jeu : le matériau et le milieu (comme toujours, en corrosion) et la contrainte. C'est ce qui est illustré par le diagramme de Venn (fig. 37).

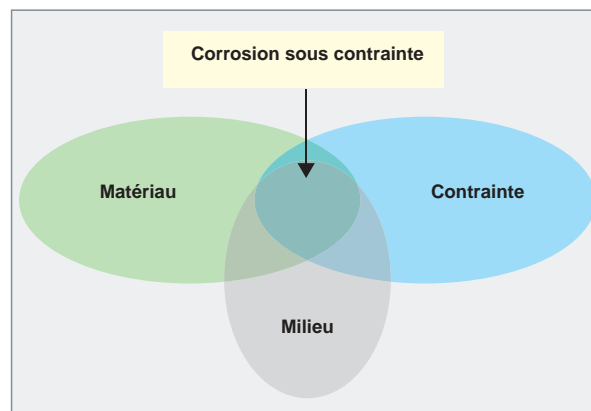


Fig. 37. Diagramme de Venn illustrant les trois facteurs de la corrosion sous contrainte.

Aucun matériau ne peut être considéré comme sensible ou insensible à la CSC (même si, pendant longtemps, les métaux purs ont été considérés comme insensibles). Mais dans un milieu donné, les matériaux peuvent être plus ou moins sensibles. C'est, par exemple, ce qui a conduit à remplacer l'**alliage 600***, sensible à la CSC en milieu primaire REP, par l'**alliage 690***, considéré comme pratiquement insensible en milieu primaire.

Aucun milieu ne peut être considéré comme promoteur intrinsèque de CSC, même si les milieux chlorurés ou certaines espèces soufrées sont à l'origine de nombreux cas de fissuration. Dans les réacteurs, on veillera, par exemple, à limiter les teneurs en oxygène et en chlorure, afin de se situer en dessous des concentrations qui peuvent conduire à une fissuration des aciers inoxydables.

La fissuration s'amorce lorsque la contrainte dépasse une valeur limite ou se propage sur une fissure déjà existante quand le **facteur d'intensité de contrainte*** dépasse un seuil critique (K_{1SCC}). Les contraintes limites sont parfois très basses ; cependant, dans nos applications en réacteur, elles sont très souvent voisines de la limite d'élasticité des matériaux. Il convient, dans l'appréciation du niveau de contrainte, de ne pas oublier les contraintes résiduelles, ce qui justifie les traitements de détensionnement réalisés systématiquement. La fissuration se traduit par une rupture fragile des matériaux, sans grande déformation apparente. Les fissures peuvent être transgranulaires ou intergranulaires, comme illustré sur la figure 38, ou encore mixtes, en fonction principalement du matériau et de l'environnement, comme illustré sur la figure 39.

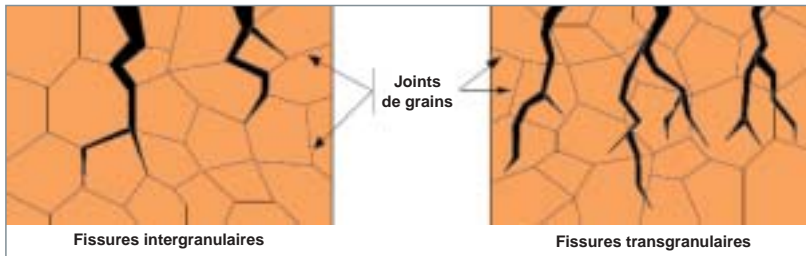


Fig. 38. Représentation schématique des fissures intergranulaires et transgranulaires.

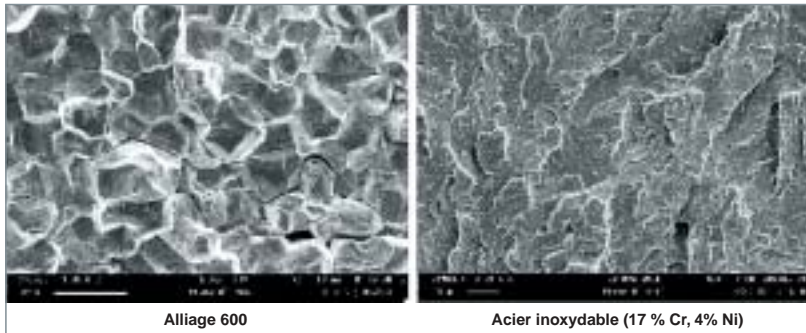


Fig. 39. Exemple de fissuration intergranulaire (Alliage 600, milieu primaire REP, 325 °C) et de fissuration transgranulaire (acier inoxydable austéno-ferritique, milieu pollué en chlorures).

La corrosion sous contrainte a souvent été décrite comme une maladie de l'état passif, c'est-à-dire qu'elle affecte surtout des matériaux protégés par un film d'oxyde en surface (matériaux à l'état passif). Ainsi, dans de nombreux systèmes, la fissuration se produit dans des domaines de potentiels de corrosion très limités, comme illustré sur la figure 40.

Il s'agit :

- de potentiels très bas pour lesquels l'hydrogène produit par la réduction de l'eau est impliqué dans le mécanisme de fissuration (fragilisation par l'hydrogène) ;

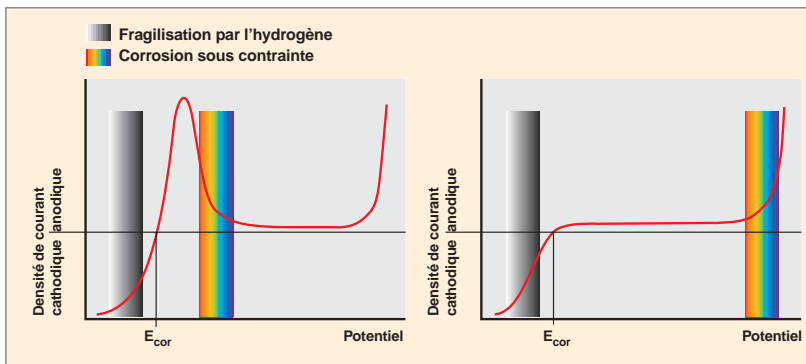


Fig. 40. Domaines préférentiels de fissuration : influence du potentiel de corrosion et de la passivité.

- de potentiels proches de la transition active-passive et qui correspondent à des valeurs de potentiels où le film passif est en construction, donc pas très stable ; c'est le cas de l'**alliage 600*** en conditions primaires REP où le seuil de sensibilité maximal se situe aux potentiels voisins de l'équilibre Ni / NiO ;

- de potentiels élevés, proches des potentiels de rupture du film passif ; c'est le cas des aciers inoxydables austénitiques en milieux chlorurés neutres.

En pratique, la phénoménologie des processus de CSC est complexe (fig. 41). Une fois que les conditions électrochimiques et mécaniques requises par le phénomène sont établies, les fissures s'amorcent après une durée dite « d'incubation ». À souligner

que l'alliage 600 en milieu primaire REP est connu pour présenter des temps d'incubation très importants qui peuvent atteindre plusieurs années. En pratique, la notion de temps d'amorçage apparent est souvent utilisée. Elle inclut l'incubation proprement dite, l'amorçage, et une certaine propagation des fissures pour qu'elles deviennent détectables. La phase d'incubation est donc suivie par l'amorçage et la propagation des fissures. La propagation des fissures comprend habituellement deux stades : un premier stade de croissance à vitesse modérée suivi d'un stade de croissance rapide. Enfin, au-delà d'une certaine taille, les fissures peuvent se ramifier et d'autres se regrouper.

Cette complexité est également illustrée par l'effet de la température : en général, les phénomènes de CSC sont accélérés thermiquement, et il existe souvent une température seuil en dessous de laquelle la fissuration ne se produit pas. Cependant, il arrive qu'un maximum de **sensibilité*** soit observé pour une température donnée.

De nombreux modèles ont été proposés pour rendre compte de la rupture fragile de matériaux ductiles sous l'effet d'une sollicitation mécanique et d'un environnement corrosif. La multiplicité des paramètres, leurs interactions et la nécessité d'une approche pluridisciplinaire expliquent qu'aucun des modèles développés jusqu'ici n'a été capable de rendre compte de tous les aspects de cette fissuration. Néanmoins, ces dernières années ont vu apparaître de nets progrès dans l'élaboration des

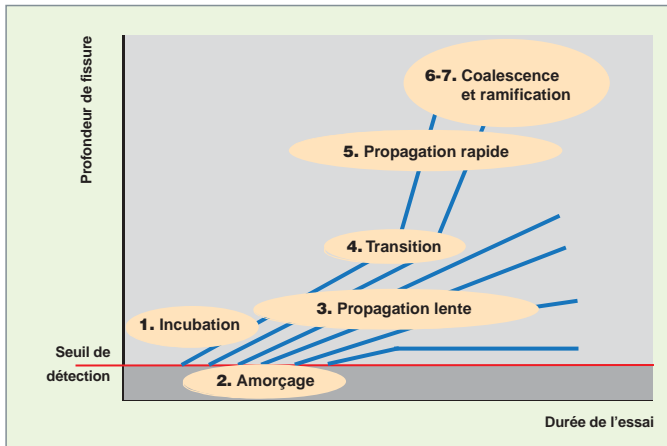


Fig. 41. Représentation schématique des différentes phases de la corrosion sous contrainte.

théories et la mise au point de méthodes pour les valider. Parmi les modèles proposés pour expliquer la fissuration de l'alliage 600, deux familles de modèles sont aujourd'hui privilégiées : les modèles mettant en jeu des concentrations locales d'hydrogène et les modèles d'oxydation interne. L'alternative oxydation / hydrogène demeure largement au centre des débats.

Les moyens d'essais pour l'étude de la corrosion sous contrainte

Les moyens d'essai mis en œuvre pour l'étude des phénomènes de corrosion doivent permettre de reproduire au laboratoire les principales caractéristiques physico-chimiques du milieu ainsi que les sollicitations auxquelles sont soumis les matériaux constitutifs de composants de réacteur.

Comme la période d'incubation du phénomène peut prendre plusieurs années en conditions de fonctionnement, les essais de laboratoires sont accélérés. Deux techniques sont généralement utilisées : l'augmentation de la température ou celle de la contrainte appliquée. Les dispositifs expérimentaux contenant les éprouvettes sont, lorsque cela est nécessaire, connectés à des systèmes permettant de reconditionner le milieu : le purifier ou à l'opposé le polluer.

Essais destinés à l'étude de l'amorçage

Ces essais sont réalisés au moyen d'éprouvettes lisses sollicitées en traction aux moyens de dispositifs permettant d'imposer au matériau une déformation constante, un chargement constant ou une vitesse de déformation constante. Des sollicitations cycliques sont parfois également utilisées pour reproduire l'effet des transitoires de puissance des réacteurs.

Différents types d'éprouvettes à déformation imposée sont utilisées : des éprouvettes en U, en forme de selle de cheval

L'« effet Coriou »

Dès le choix de l'**alliage 600*** connu pour les tubes des générateurs de vapeur des REP, le « Service de corrosion » du CEA, à l'époque dirigé par Henri CORIOU, lança de nombreux essais en autoclave pour vérifier le comportement de ce nouveau matériau en milieu aqueux à haute température. Les premières observations, réalisées avec des éprouvettes contraintes en flexion, mirent en évidence sur certains échantillons une fissuration intergranulaire importante après quelques mois d'exposition aussi bien en eau pure qu'en milieu simulant l'eau des circuits primaires des REP (eau + acide borique + lithine) et à des températures comprises entre 300 °C et 350 °C (fig. 42). Ce résultat, publié en 1959 au 3^e colloque de métallurgie de Saclay, fut le point de départ d'une controverse qui allait durer une vingtaine d'années. Ce n'est qu'avec les nombreuses fissurations constatées en centrale, dans les années 70-80, que l'ensemble de la communauté scientifique reconnut la réalité de ce qui est aujourd'hui appelé l'« effet Coriou » et qui a conduit au remplacement de nombreux générateurs de vapeur, en France comme à l'étranger. La suite de la monographie donne une explication du phénomène...

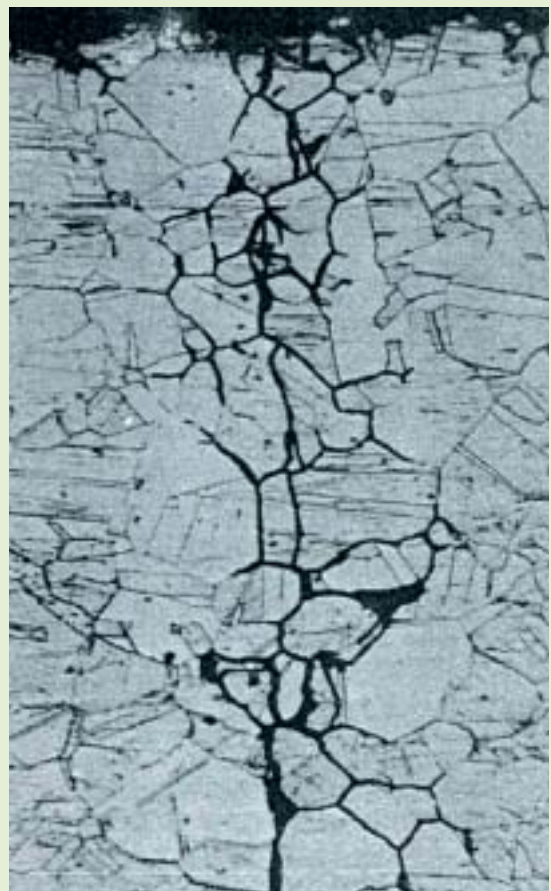


Fig. 42. Faciès de corrosion sous contrainte de l'alliage 600* présenté au 3^e congrès de métallurgie (Saclay, 1959) et observé après 90 jours en eau « pure » à 350 °C (X250).

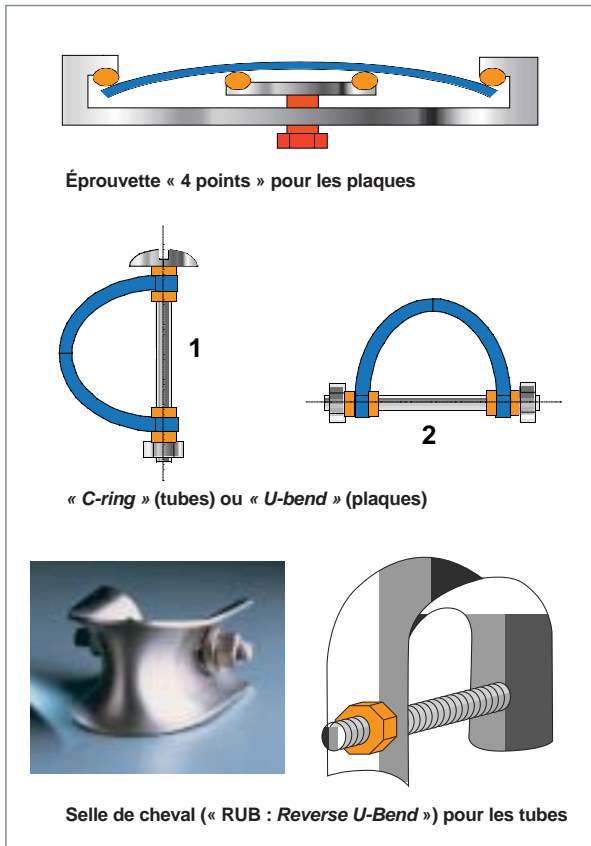


Fig. 43. Épreuves à déformation constante.

(fig. 43), en forme de C, cintrées au moyen d'un dispositif de flexion, en forme de tube ovalisé...

Les « selles de cheval » sont fabriquées à partir d'un tronçon de tube de GV cintré en deux étapes. Ce type d'éprouvette permet d'imposer au matériau des contraintes très élevées. La déformation à l'apex de l'éprouvette atteint 30 à 40 %. Les niveaux de contrainte obtenus sont évalués par diffraction des rayons X. Pour le cas d'un tube en alliage 600, les contraintes longitudinales et circonférentielles peuvent atteindre respectivement 1 000 et 700 MPa.

Les selles de cheval, comme les autres éprouvettes à déformation imposée, sont disposées en quantité suffisante dans un autoclave contenant le milieu d'essai et porté à température et pression élevées. Les essais de ce type sont plus particulièrement dédiés à l'étude paramétrique et statistique de la sensibilité d'un matériau à l'amorçage.

La susceptibilité d'un matériau à l'amorçage est également caractérisée au moyen d'essais à charge imposée. Les éprouvettes utilisées peuvent se présenter sous la forme de capsules fabriquées à partir d'un tronçon de tube auquel des bouchons ont été soudés aux deux extrémités. Le milieu d'essai est introduit dans la capsule, elle-même disposée ensuite dans un four. La contrainte circonférentielle est proportionnelle

à la pression existant dans la capsule, au diamètre interne de la capsule et inversement proportionnelle à l'épaisseur du tube.

Les essais à charge imposée peuvent aussi être réalisés au moyen d'éprouvettes de traction axisymétrique ou plate auxquelles une force est imposée. Ce type d'éprouvette est également sollicité en traction à vitesse de déformation imposée. Pour le cas de l'alliage 600 en milieu primaire de REP, à 340 °C environ, la vitesse de déformation imposée est comprise généralement entre $2.5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ et $2.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Selon la sensibilité de la coulée testée, la durée de l'essai de traction est comprise entre un et trois mois. Pour certaines applications, le milieu d'essai doit être continuellement reconditionné. À titre d'exemple, la figure 44 présente un autoclave équipé d'une machine de traction lente et un schéma du montage de l'éprouvette dans l'autoclave.

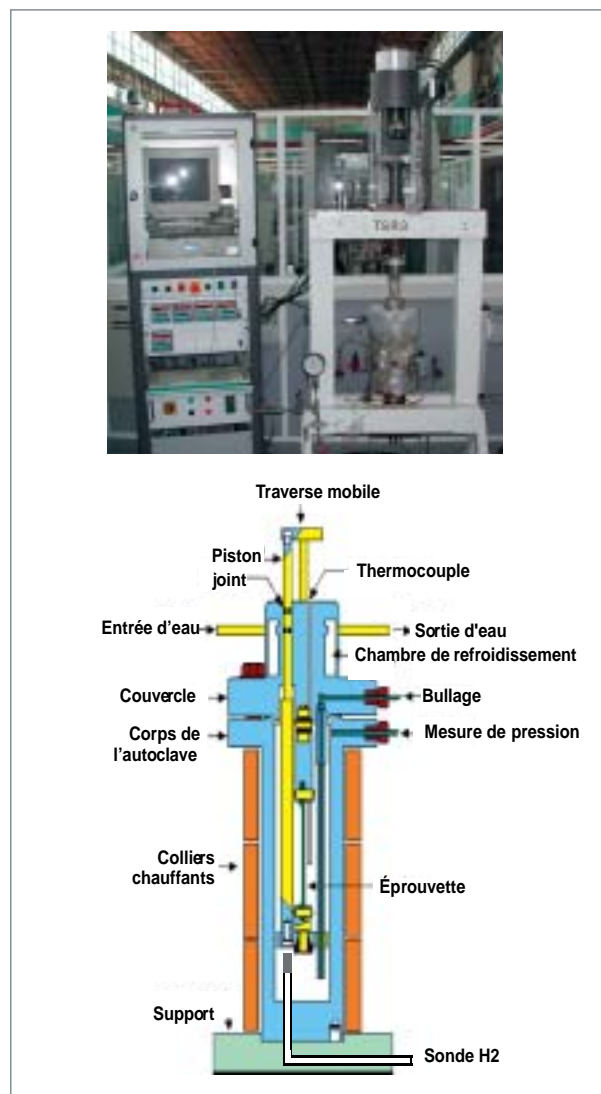


Fig. 44. Autoclave équipé d'une machine de traction lente pour des essais à vitesse de déformation constante ou à sollicitations cycliques.

La machine de traction peut également imposer des sollicitations cycliques. Ces essais de traction sur éprouvettes lisses conduisent à une fissuration multiple des éprouvettes. Depuis la fin des années 80, un modèle [2] a été développé et est utilisé pour obtenir, à partir de l'évolution au cours du temps de la population de fissures, des informations quantitatives sur les vitesses d'amorçage et de propagation de fissure. Ce modèle repose sur l'existence d'une relation bi-univoque entre une fonction caractérisant l'évolution de la distribution des profondeurs de fissure et un couple de fonctions caractérisant l'amorçage et la propagation des fissures.

Essais destinés à l'étude de la propagation des fissures.

Les essais dédiés à l'étude des vitesses de propagation des fissures sont généralement réalisés au moyen d'éprouvettes entaillées, le plus souvent pré-fissurées par fatigue. La réalisation de ces éprouvettes, comme celles des éprouvettes lisses destinées aux études d'amorçage, fait l'objet de normes précisant leurs caractéristiques dimensionnelles et les procédures d'élaboration. Comme précédemment, ces éprouvettes peuvent être soumises à une déformation imposée (éprouvettes *Double Cantilever Beam*, *Wedge Opening Loaded Specimen*...) ou une charge imposée (*Compact Tensile Specimen*...). La théorie de la mécanique des milieux continus permet de déduire du chargement mécanique imposé, de la profondeur de l'entaille et des propriétés du matériau, le facteur d'intensité de contrainte caractérisant la sollicitation mécanique en fond de fissure. Il convient de rappeler que ces calculs ne sont valides que si les critères de plasticité confinée sont vérifiés et uniquement pour les fronts de fissure rectilignes. Si tel n'est pas le cas, des calculs par éléments finis doivent être effectués pour estimer la sollicitation mécanique locale (fig. 45).

Au cours de l'essai de corrosion, la croissance des fissures peut être suivie par une méthode électrique (*Direct Current Potential Drop* - DCPD) ou par émission acoustique. La boucle VÉNUS présentée en figure 46 est équipée de ces tech-

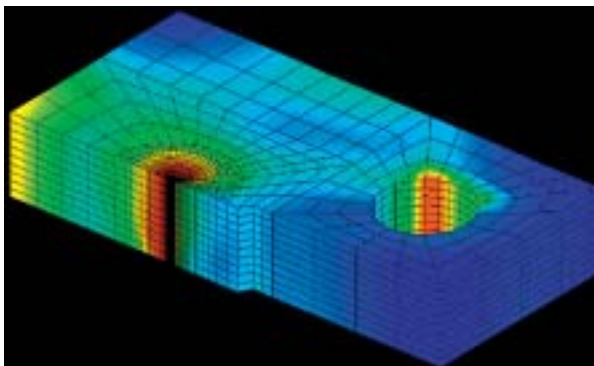


Fig. 45. Représentation en 3D des sollicitations mécaniques dans une éprouvette CT.



Fig. 46. Vue de la boucle VÉNUS.

niques. Elle comprend également quatre autoclaves pouvant contenir plusieurs éprouvettes montées bout à bout. Tous les autoclaves sont équipés d'un vérin mécanique programmable permettant d'imposer au matériau la sollicitation mécanique désirée. L'installation est équipée de dispositifs de contrôle et de maintien des conditions chimiques imposées lors des essais (purification en continu, injection d'hydrogène...).

Une partie des moyens d'essais en corrosion sous contrainte, associés aux moyens de suivi électrochimiques et d'observation des éprouvettes est regroupée à Saclay dans le hall « Corrosion » (fig. 47).



Fig. 47. Vue du hall « Corrosion » du département de physico-chimie.

Les techniques expérimentales

L'émission acoustique

L'amorçage et la propagation de fissures de corrosion sous contrainte (CSC) provoquent des micro-déplacements de matière. Ces micro-déplacements agissent comme des centres d'émission d'ondes acoustiques, transitoires et élastiques, qui se propagent dans le matériau jusqu'aux surfaces libres où elles peuvent être détectées.

La détection du signal d'émission acoustique (EA) se fait au moyen d'un capteur couplé acoustiquement avec les sources et constitué d'une céramique piézo-électrique qui convertit l'onde élastique transitoire produite par l'événement d'EA en un signal électrique. Ce signal est ensuite amplifié et traité.

Le traitement consiste à extraire du signal électrique « global » celui qui correspond à l'amorçage et la propagation des fissures de CSC. En effet, lors d'un essai de CSC, les sources d'émission acoustique potentielles sont nombreuses. Elles peuvent avoir pour origine notamment le milieu d'essai (ébullition, convection, circulation) et les différents processus intervenant dans le phénomène de CSC :

- le dégagement d'hydrogène produit par la réaction cathodique ;
- la rupture du film d'oxyde (si l'épaisseur est importante) ;
- la rupture ou la décohésion de phases (précipités ou inclusions) ;
- la transformation de phases ;
- les mécanismes de déformation plastique (glissement, maclage) ;
- la dissolution anodique (peu énergétique, toutefois).

La thèse de CARON [1] illustre tout l'intérêt de cette technique pour le suivi *in situ* et la caractérisation du phénomène de fissuration par CSC en conditions primaires des REP.

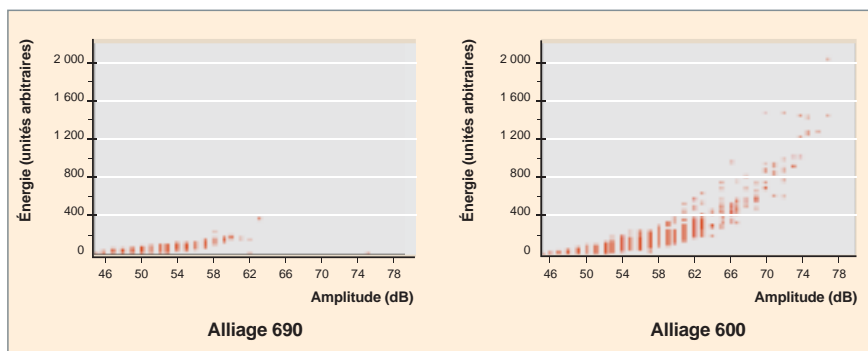


Fig. 48. Comparaison des caractéristiques énergie / amplitude (dB) des salves d'émission acoustique enregistrées avec l'alliage 690* (pas de CSC), et avec l'alliage 600* (CSC) lors d'un essai de traction en milieu primaire ($K_I = 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, $T = 330 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2] = 30 \text{ mL TPN}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) pendant 258 heures. Données non filtrées [1].

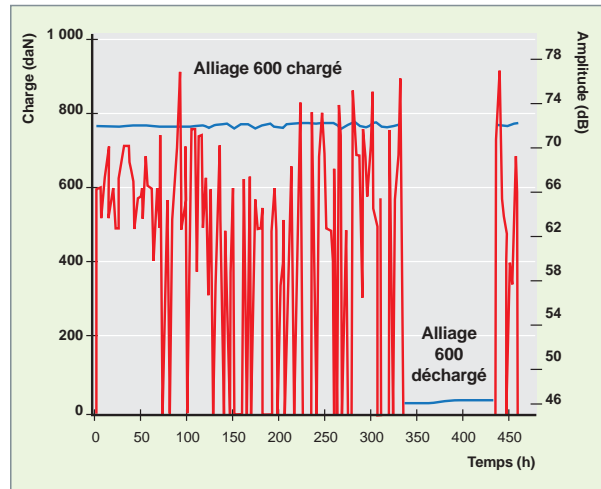


Fig. 49. Salves d'émission acoustique lors des phases de chargement et de déchargement mécanique de l'Alliage 600 en milieu primaire. Données filtréesx [1].

Il n'est pas toujours indispensable d'identifier la signature acoustique des différentes sources d'émission acoustique pour utiliser l'EA comme technique de suivi *in situ* de la fissuration. La réponse acoustique obtenue dans des conditions expérimentales identiques avec un matériau non sensible à la CSC mais possédant des caractéristiques mécaniques et métallurgiques voisines du matériau que l'on souhaite étudier peut suffire (fig. 48). Lorsque l'alliage 600 est sollicité en traction, l'activité acoustique est importante, ce qui est lié à la propagation des fissures de corrosion sous contrainte. Les énergies et l'amplitude des salves restent faibles avec l'alliage 690 sur lequel aucune fissure ne s'est développée.

La figure 49 représente la variation de l'amplitude des salves émises pendant des périodes de chargement et de déchargement mécanique de l'alliage 600 en milieu primaire. Comme précédemment, lorsque l'alliage 600 est sollicité en traction, l'activité acoustique est importante. Puis, cette activité cesse dès que le matériau n'est plus mis en contrainte. Enfin, elle

redémarre dès que la contrainte est de nouveau appliquée. Le traitement du signal permet de ne conserver que les salves d'émission acoustique associées à la propagation de la corrosion sous contrainte.

Si la mise en œuvre de cette technique expérimentale est toujours très simple (fig. 50), le traitement des signaux enregistrés peut s'avérer difficile, en particulier lorsque le dispositif comprend des sources d'émission parasites non clairement identi-

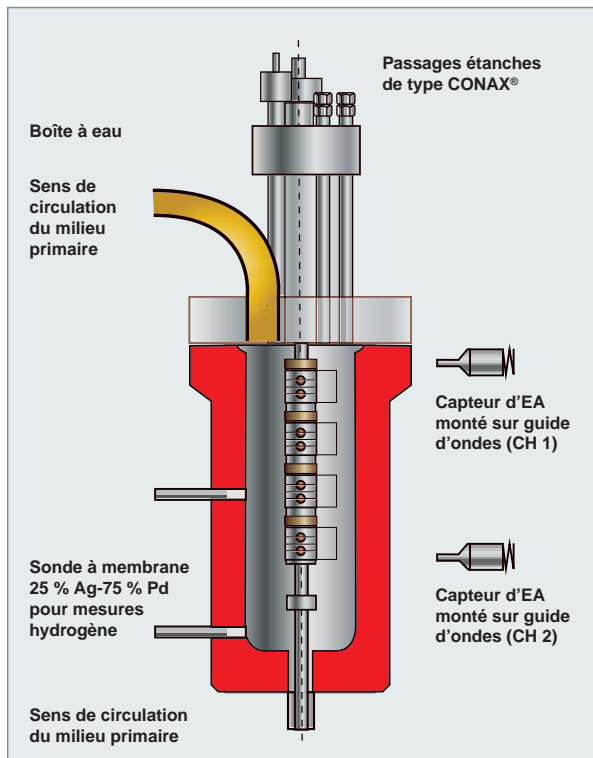


Fig. 50. Représentation schématique d'un autoclave équipé de deux guides d'onde pour le suivi acoustique de la propagation de la fissuration.

fiées, ou lorsque la caractérisation des signatures acoustiques de chacune des sources en présence s'avère nécessaire. L'émission acoustique est donc une technique qui permet la détection de l'amorçage d'une fissure de CSC et le suivi de sa propagation. Sa mise en œuvre est cependant délicate dans les environnements très bruités, ce qui aujourd'hui limite cette technique aux essais de laboratoire.

Suivi de la fissuration par mesure d'une chute de potentiel

Principe

La méthode de suivi de la fissure par la mesure d'une chute de potentiel est fondée sur la variation de résistivité électrique d'un corps fissuré. Elle consiste à appliquer un courant continu de forte intensité (usuellement de 1,5 A à 10 A) dans une éprouvette conductrice et isolée du reste de l'installation et à mesurer la différence de potentiel (V_{mes}) aux bornes de la fissure à l'aide de deux électrodes (fig. 51). Lorsque la fissure se propage, la résistance apparente de l'éprouvette augmente également, ce qui provoque un accroissement de V_{mes} . Lors des essais de corrosion sous contrainte, une mesure de référence ($V_{réf}$) est utilisée pour pallier les variations de températures et de pression qui modifient la résistivité du matériau. Elle est positionnée de telle sorte que cette mesure n'est pas

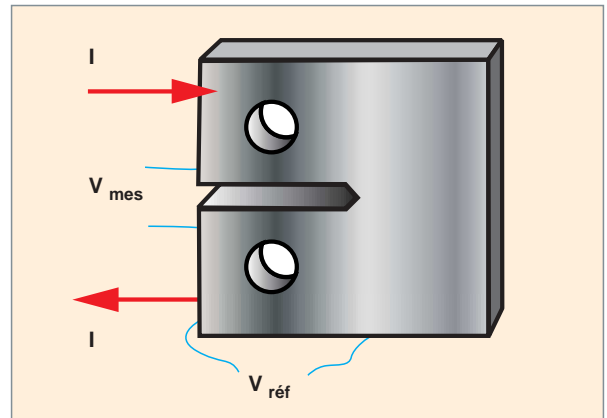


Fig. 51. Exemple d'instrumentation d'une éprouvette de type CT pour le suivi de la fissuration par mesure d'une chute de potentiel.

affectée par la propagation de la fissure. Par ailleurs, cette mesure de référence permet de s'affranchir des variations de l'intensité du courant appliqué ainsi que d'autres variations dues à l'instrumentation.

Cette technique peut être utilisée pour détecter *in situ* (c'est-à-dire en milieu aqueux à 300-350 °C donc sous pression élevée -120 à 150 bars) l'amorçage de fissures de CSC ou pour en suivre la propagation. Pour l'amorçage, tout type d'éprouvettes peut être instrumenté. Il faut cependant déterminer par avance la zone dans laquelle les fissures vont s'amorcer afin de positionner correctement les fils de mesures. Dans le cas du suivi de propagation, il est nécessaire d'utiliser des géométries d'éprouvettes pour lesquelles la fissure est unique et localisée dans un plan. C'est le cas pour les éprouvettes de mécanique de la rupture de type CT (*Compact Tensile*) ou WOL (*Wedge Opening Loading*).

Moyennant un étalonnage préalable, il est possible de calculer la longueur de la fissure (a) à partir des mesures de différence de potentiel, et ainsi d'en déduire une vitesse de propagation da/dt .

Différentes techniques, qui consistent à relier les paramètres mesurés à la longueur des fissures, sont utilisées pour assurer ce suivi.

À l'issue de l'essai, l'éprouvette subit un examen destructif afin de contrôler la profondeur de la fissuration donnée par le suivi électrique. Le cas échéant, des facteurs correctifs sont appliqués.

La figure 52 illustre en pratique le dispositif expérimental avec l'éprouvette équipée de ses fils conducteurs du courant et de mesure du potentiel.

La figure 53 montre un exemple de résultats de suivi électrique obtenu sur une éprouvette en **alliage 600*** testée en milieu

REP. La vitesse moyenne obtenue par le traitement des mesures de potentiels obtenus par le suivi électrique est en accord avec la vitesse déterminée après essai sur le faciès de rupture.

Limites et avantages de la méthode

De par son principe, cette technique permet d'estimer la longueur moyenne d'une fissure dans l'épaisseur de l'éprouvette. De ce fait, cette technique est particulièrement efficace dans le cas où le front de propagation est rectiligne et localisé dans un plan unique. Elle est moins adaptée aux cas suivants :

- branchements de fissures ;
- front de propagation hétérogène (matériaux à gros grains, microstructure hétérogène).

Ces cas sont notamment rencontrés lors de la fissuration par CSC des matériaux déposés (alliage 82, alliage 182) ou des matériaux fortement écrouis (acier inoxydable écroui). Un exemple de faciès de rupture obtenu sur une éprouvette CT en acier inoxydable 316 L écroui par laminage à froid et testée en milieu primaire REP est donné sur la figure 54. La zone de préfissuration par fatigue réalisée hors environnement est suivie d'une zone de propagation homogène et d'une zone de propagation très hétérogène. Ces deux dernières sont obtenues par fissuration en milieu primaire REP.

En outre, dans le cas de fissures peu ouvertes comme beaucoup de celles obtenues en corrosion sous contrainte, il est parfois observé, après essai, des traces d'anciens ligaments non rompus lors de l'essai de CSC en arrière du front de propagation. Ces ligaments forment des courts-circuits électriques et conduisent à sous-estimer la longueur réelle de la fissure en abaissant les valeurs de potentiel. D'une manière

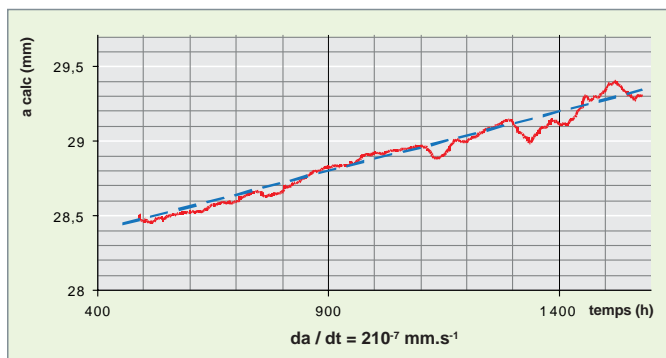


Fig. 53. Évolution de la longueur a d'une fissure déduite du signal électrique, après étalonnage à partir de la longueur totale de la fissure, en fin d'essai (courbe en rouge). Pour comparaison, l'évolution linéaire de la longueur de la fissure pendant l'essai est représentée en bleu.

générale, tous les contacts entre les lèvres de la fissure (fermeture, fissures peu ouvertes, présence d'oxyde...) entraînent des imprécisions.

Enfin, il est souvent constaté des instabilités des signaux dont les causes ne sont pas toujours identifiées et qui ne sont pas imputables à la propagation de la fissure. Ces instabilités produisent un bruit de fond qu'il est difficile de distinguer de l'avancée de la fissure.

Malgré ces limitations, la technique de suivi de la fissuration par mesure d'une chute de potentiel est largement utilisée : elle permet d'accéder à des valeurs de vitesses de fissuration et de connaître rapidement l'influence sur cette vitesse de fissuration de paramètres comme la température, la chimie en solution (pH, redox...) par des changements de ces para-

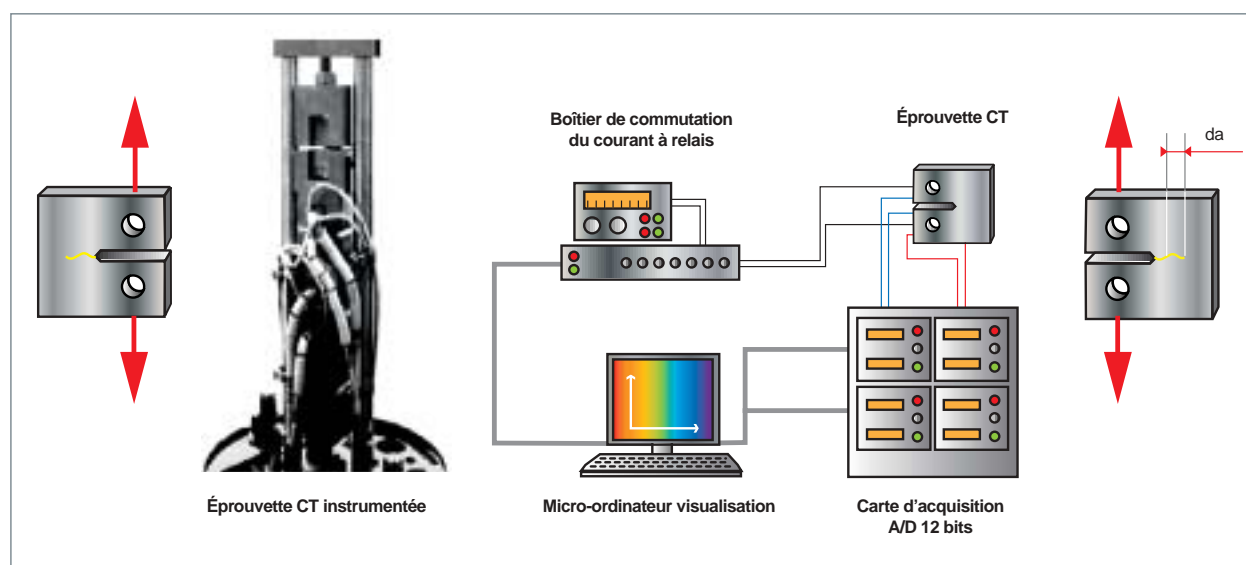


Fig. 52. Vue d'une éprouvette instrumentée pour le suivi de la vitesse de fissuration par mesure de chute de potentiel et schéma du système d'acquisition.

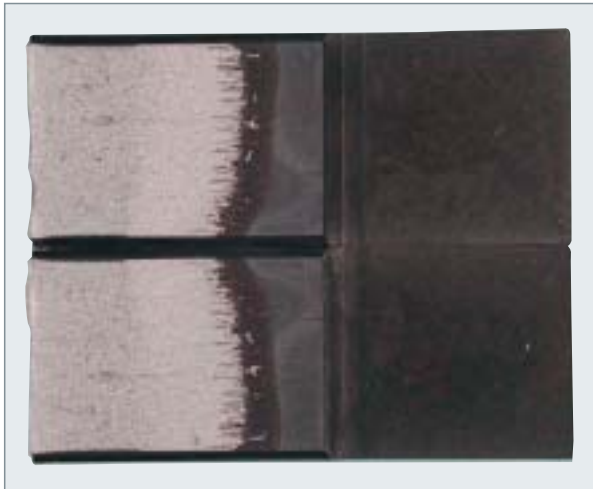


Fig. 54. Vue d'un faciès de rupture en corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable écroui (fissuration en milieu primaire REP).

mètres en cours d'essai. Il convient toutefois de prendre avec précaution les valeurs absolues des vitesses ainsi déterminées et de les vérifier avec d'autres méthodes, notamment l'observation des faciès de rupture après essai.

La corrosion interne des gaines en Zircaloy : effet de l'iode

Dans les réacteurs à eau sous pression, après un fonctionnement à puissance nominale de longue durée, la gaine se déforme par fluage et vient en contact avec la **pastille de combustible***. Ce contact se réalise le plus souvent au milieu du deuxième cycle d'irradiation : le jeu entre la gaine et la pastille de combustible est alors fermé. À partir de cet état, toute variation significative de puissance linéique induit une dilatation thermique importante de la pastille, qui, en raison du contact fort et de la température quasi constante de la gaine, entraîne une déformation de celle-ci. Les sollicitations associées seront maximales au niveau des interpastilles. Globalement, les dilatations de diamètre induites par les variations de puissance sont de l'ordre de 17 à 25 μm par incréments de puissance linéique de 100 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}$, pour la géométrie standard des crayons. Par ailleurs, cette forte augmentation de puissance, et donc de température centrale, va accroître le relâchement de produits de fission. Parmi ceux-ci, l'iode va jouer un rôle majeur. En effet, il peut induire dans les alliages de zirconium une fissuration par corrosion sous contrainte et peut donner naissance à une rupture du gainage. Aux débuts historiques des réacteurs à eau (REP, REB ou

CANDU), des séries de ruptures de ce type ont eu lieu, à la suite de redémarrages brutaux. On limite maintenant les vitesses de montée en puissance, ainsi que les variations instantanées de puissance locale. De nombreux essais de corrosion sous contrainte d'alliage de zirconium en présence d'iode ont été réalisés sur des alliages de Zr variés, irradiés ou non. Ils ont montré que la fissuration, initialement intergranulaire, se propage par quasi-clivage et par déformation plastique en cannelures (fig. 55). Le quasi-clivage a lieu de façon préférentielle sur les plans de base des cristaux de zirconium. Ainsi, la susceptibilité des tubes de gainage sera très fortement dépendante de leur texture cristallographique. Plus la texture sera radiale, moins la gaine sera sensible à la corrosion sous contrainte par l'iode (CSC-I).

Les expériences entreprises au CEA de manière à décrire le phénomène de CSC-I ont consisté tout d'abord en des essais de pressurisation interne en atmosphère iodée sur des portions de gaines irradiées ou non. Ces essais ont été réalisés sur des gaines lisses, de manière à déterminer la susceptibilité des matériaux à la CSC-I en fonction de la dose et de l'environnement (fig. 56), ainsi que sur des gaines pré-fissurées, de manière à déterminer les vitesses de propagation des fissures (fig. 57).

L'effort de recherche récent du CEA sur la CSC-I s'est porté sur le développement d'un modèle phénoménologique de CSC-I implantable dans les codes TOUTATIS, METEOR et ALCYONE pour la description du comportement des crayons en situation de rampes de puissance [3]. Ce modèle de CSC-I s'inscrit dans le cadre de l'approche locale de la mécanique de l'endommagement avec un couplage viscoplasticité / endommagement et un couplage mécanique / diffusion de l'iode.

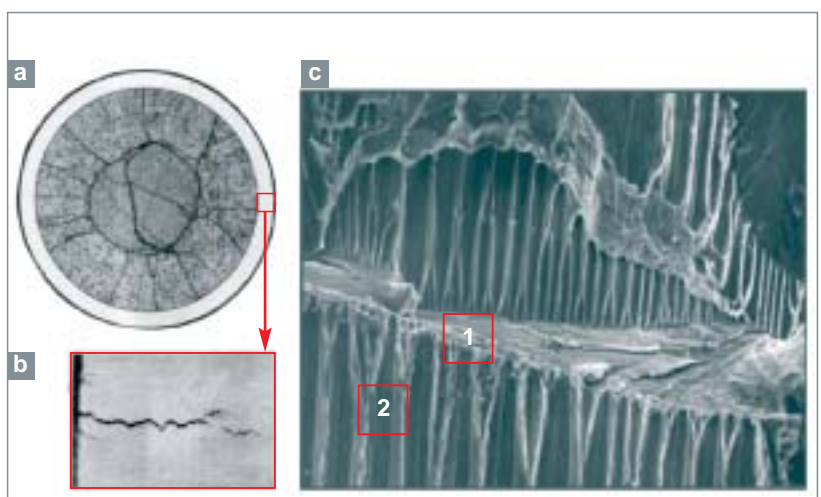


Fig. 55. Fissuration par corrosion sous contrainte du gainage, lors d'un transitoire de puissance. a) et b) Fissuration du gainage lors d'une variation de puissance en réacteur d'essai. c) Corrosion sous contrainte en présence d'iode, lors d'un essai en laboratoire. Repère 1 : quasi-clivage sur les plans de base du Zr. Repère 2 : cannelures de déformation plastique.

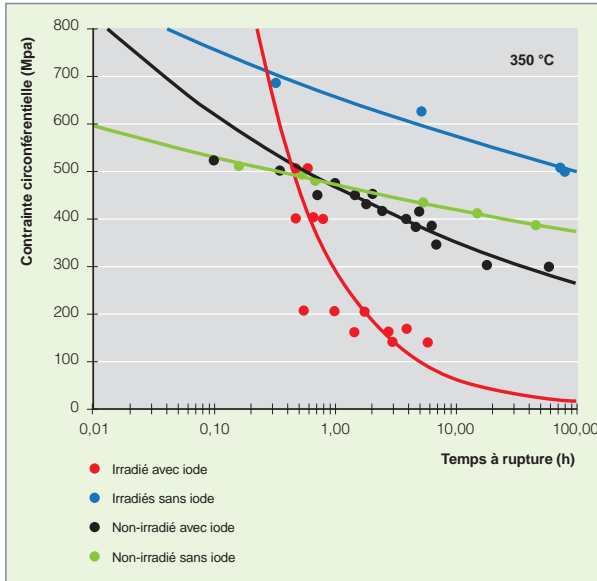


Fig. 56. Évolution du temps à rupture, en fonction de la contrainte circinérentielle pour l'alliage Zircaloy-4 irradié ou non irradié et sollicité en pression interne à 350 °C en atmosphère inerte ou en atmosphère iodée. D'après [2].

Il est défini à l'aide d'une loi d'endommagement locale (loi de Kachanov) couplée au comportement viscoplastique local de la gaine. Ce couplage se traduit par une perte complète de raideur du matériau là où le dommage atteint une valeur critique (c'est-à-dire là où le matériau est rompu). La loi d'endommagement locale est, en outre, dépendante de l'évolution de la quantité d'iode locale. Enfin, l'évolution de la quantité d'iode locale est prise en compte à l'aide d'une équation de diffusion dépendante des grandeurs mécaniques locales.

Un nouveau dispositif de pressurisation sous iode a également été mis au point dans le cadre du projet PELECI. L'intérêt de ce dispositif est de permettre des essais d'érouissage-relaxation en atmosphère iodée sur des tronçons de gaines

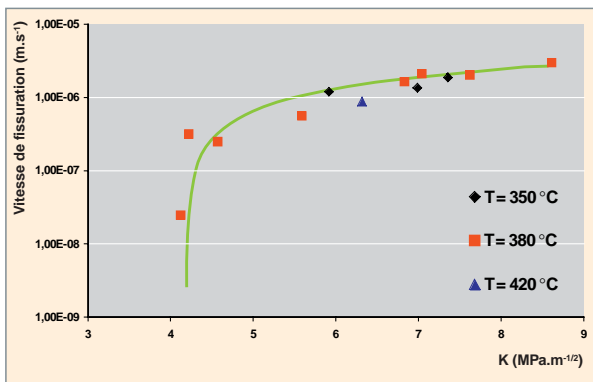


Fig. 57. Évolution de la vitesse de fissuration en CSC-I en fonction du facteur d'intensité de contrainte initial appliqué pour l'alliage Zircaloy-4 sollicité en pression interne à différentes températures. D'après [3].

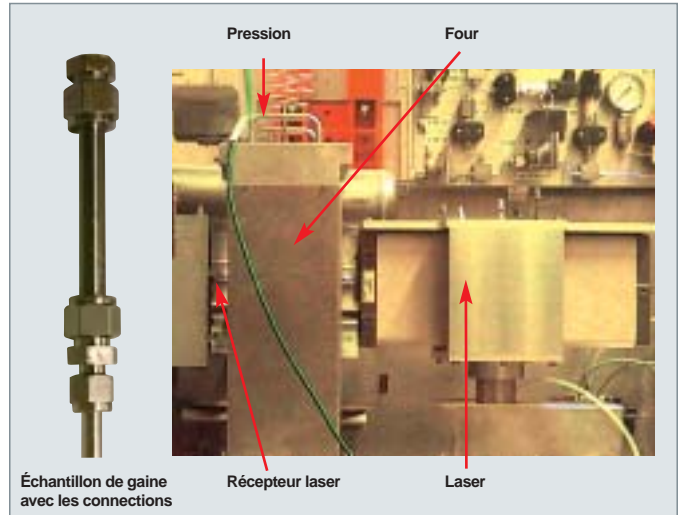


Fig. 58. Vue du nouveau dispositif d'étude de la corrosion sous contrainte par l'iode des alliages de zirconium en cellule blindée.

de combustible irradié (fig. 58). Ce type d'essai permet de mieux rendre compte du type de sollicitation imposée à la gaine par le combustible en situation d'interaction pastille-gaine et ainsi de mieux décrire le phénomène de CSC-I.

La corrosion sous contrainte des alliages de nickel : influence de l'hydrogène

L'hydrogène, introduit dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression, sert à éviter la présence d'espèces oxydantes (oxygène et peroxyde d'hydrogène, principalement) produits par la radiolyse de l'eau, préjudiciables tant aux matériaux constitutifs du circuit primaire qu'à la corrosion des gaines du combustible. Pour maintenir ces conditions réductrices, une concentration en hydrogène dissous comprise entre 25 et 50 $\text{mL(TPN)}\cdot\text{kg}^{-1}$ est préconisée dans les spécifications destinées au conditionnement chimique du milieu primaire.

Les résultats de laboratoire disponibles à la fin des années 80 ayant mis en évidence qu'une augmentation de la teneur en H_2 avait une influence plutôt défavorable sur la fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) de l'**alliage 600***, il avait été recommandé de viser une teneur nominale en hydrogène comprise entre 25 et 35 $\text{mL(TPN)}\cdot\text{kg}^{-1}$, même si la gamme générale des teneurs en hydrogène dissous autorisées demeure plus large, comme mentionné dans le premier paragraphe. Depuis ces premiers résultats issus d'essais d'amorçage effectués à des températures supérieures ou égales à 360 °C et couvrant une large gamme de concentration en hydrogène, des essais menés à des températures et des teneurs en hydrogène dissous plus représentatives des condi-

tions de fonctionnement des REP ont été effectués. L'effet des teneurs élevées en hydrogène sur la sensibilité de l'alliage à la fissuration a été nuancé et précisé.

Hydrogène et amorçage apparent des fissures dans l'alliage 600*

Les essais de laboratoire visant à mettre en évidence l'influence de la teneur en hydrogène dissous sur l'amorçage des fissures de CSC sont réalisés avec des éprouvettes à déformation globale imposée, de type RUB (« *Reverse U-Bend* ») le plus souvent (voir *supra*, p. 37, « Les moyens d'essais pour l'étude de la corrosion sous contrainte »). Les résultats obtenus sont présentés sous la forme de graphes donnant le temps à fissuration en fonction de la pression partielle d'hydrogène. La phase de propagation rapide des fissures de corrosion sous contrainte est courte comparée aux phases cumulées d'incubation et de propagation lente, de sorte que ces essais permettent de déterminer un temps à fissuration, temps nécessaire à la fissure principale pour atteindre le stade de propagation rapide qui est généralement qualifié de « temps d'amorçage apparent ». Ces résultats ne permettent pas d'étudier l'influence de la pression partielle d'hydrogène sur le temps d'incubation « vrai » ou le stade de propagation lent.

L'analyse des résultats obtenus met en évidence les points importants suivants :

- quelle que soit la température, la sensibilité de l'**alliage 600*** à la CSC augmente fortement lorsque la pression partielle d'hydrogène croît de quelques dixièmes de kPa à environ 10 kPa ;
- pour les plus hautes températures (360 °C), une diminution de la sensibilité semble se manifester pour des pressions partielles supérieures à 100 kPa. Les données expérimentales manquent pour savoir s'il en est de même pour des températures inférieures ou égales à 330 °C (fig. 59) ;
- pour des pressions partielles comprises entre 10 et 100 kPa, certains résultats montrent que la sensibilité du matériau n'évolue pas de façon significative, notamment aux températures élevées. D'autres résultats font cependant état d'une baisse de la sensibilité du matériau (fig. 59).

L'analyse des résultats disponibles dans la littérature montre que la sensibilité maximale à l'amorçage se manifeste pour une gamme de pression partielle d'hydrogène dans laquelle est situé le potentiel d'équilibre thermodynamique de Ni/NiO. Cet équilibre redox Ni/NiO se situe à une pression partielle de 35 kPa environ à la température de 360 °C. C'est dans ce domaine également que l'épaisseur du film d'oxyde et l'épaisseur de la couche déchromée du substrat (zone immédiatement située sous la couche d'oxyde) sont les plus importantes. La sensibilité à l'amorçage serait, selon cette hypothèse, corrélée à l'épaisseur des couches d'oxydes présentes sur les

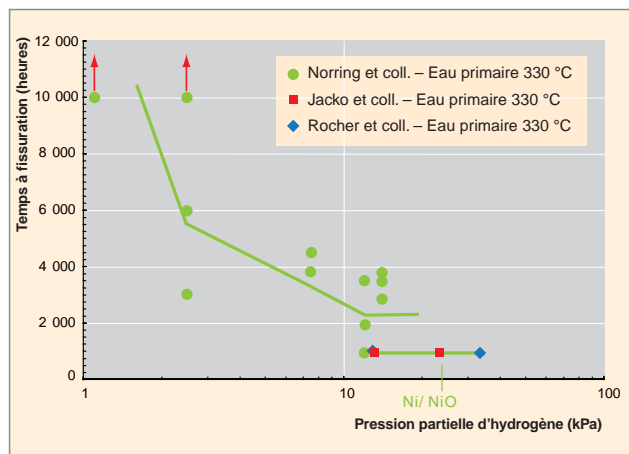


Fig. 59. Influence de la pression partielle d'hydrogène sur l'amorçage des fissures dans l'alliage 600. Essais de laboratoire effectués à 330 °C.

matériaux. Plus ces couches d'oxydes sont épaisses, plus la sensibilité à l'amorçage de la fissuration par corrosion sous contrainte apparaîtrait élevée.

Hydrogène et propagation des fissures dans l'alliage 600*

Les études effectuées dans ce contexte ont, pour la plupart, été réalisées sur des éprouvettes pré-fissurées. Ce type d'essai permet essentiellement de mesurer des vitesses de propagation correspondant au régime de propagation rapide des fissures. Quelques résultats ont, par ailleurs, été obtenus avec des éprouvettes lisses sollicitées en traction lente. L'analyse détaillée des essais de traction lente peut permettre de distinguer les vitesses de propagation des fissures obtenues dans les phases respectives de propagation lente et rapide. Les premières études ayant trait à la propagation des fissures de corrosion sous contrainte ont porté sur les matériaux tubulaires. La plupart des essais ont été réalisés avec des éprouvettes tubulaires entaillées. Il s'agissait d'évaluer la vitesse de propagation des fissures dans les zones de transitions de **dudgeonnage*** des tubes des générateurs de vapeur (zones significativement écrouies des tubes, en raison du traitement d'expansion interne lors de la fixation des tubes à travers les plaques de partition). Les premiers essais ont été effectués à 360 °C, en raison des vitesses de propagation des fissures plus importantes obtenues aux températures élevées, ce qui facilite la conduite d'essais expérimentaux paramétriques. Les fissurations observées en service sur les adaptateurs des couvercles de cuve REP ont conduit ensuite à étudier le comportement des matériaux massifs. Ces dernières études ont été réalisées à des températures comprises entre 290°C et 330 °C.

Les résultats obtenus avec les éprouvettes tubulaires entaillées mettent en évidence une baisse de la vitesse de propagation pour les faibles pressions partielles d'hydrogène, inférieures à 10 kPa, ainsi que pour les fortes pressions partielles d'hydrogène, supérieures à 100 kPa. Pour les pressions partielles comprises entre 10 et 100 kPa, c'est à dire des concentrations comprises entre 15 et 150 mL(TPN).kg⁻¹, la vitesse de propagation ne semble pas évoluer de manière significative.

La plupart des résultats disponibles concernant la propagation des fissures à 360 °C (fig. 60) mettent en évidence, comme pour l'amorçage, l'existence d'un domaine de pression partielle d'hydrogène dans lequel la sensibilité du matériau est maximale. Ce domaine de pression partielle correspond au domaine d'équilibre thermodynamique Ni/NiO. Pour certains essais, les très faibles (voire nulles) vitesses de propagation observées pour les faibles pressions partielles d'hydrogène (inférieures à 10 kPa) pourraient être la conséquence d'une augmentation du **facteur d'intensité de contrainte*** critique K_{ISCC} dont la valeur correspond au seuil de déclenchement du phénomène de fissuration intergranulaire. Le même phénomène pourrait expliquer également la baisse de la vitesse de propagation des fissures pour les fortes teneurs en hydrogène. Le facteur d'intensité de contrainte appliqué lors des essais deviendrait ainsi, selon cette hypothèse, inférieur au K_{ISCC} critique aux hautes et basses teneurs en hydrogène dissous.

Pour les températures de 290 °C et 330 °C, les résultats ne sont pas suffisamment nombreux pour fournir précisément l'influence de la pression partielle d'hydrogène sur la propagation des fissures. Ils ne sont toutefois pas en contradiction avec l'existence d'une vitesse maximale pour une pression partielle intermédiaire de l'ordre de 30 kPa, comme cela semble être le cas à plus haute température.

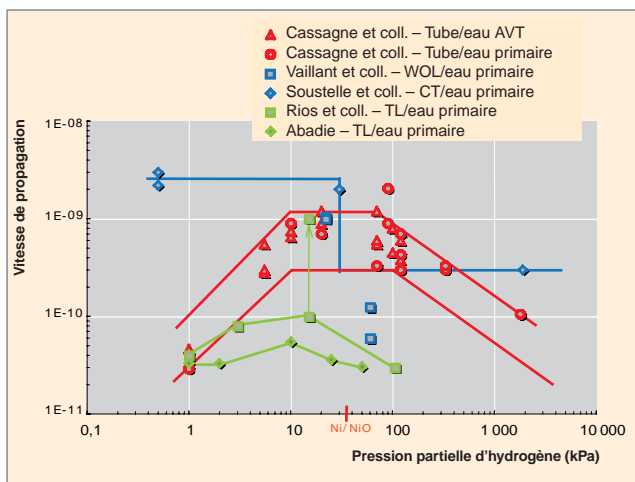


Fig. 60. Influence de la pression partielle d'hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures. Essais effectués à 360 °C.

À la température de 330 °C, le facteur d'intensité de contrainte critique K_{ISCC} augmente lorsque la pression partielle d'hydrogène diminue depuis 25 kPa à environ 1,3 kPa. De même, pour les fortes pressions partielles en hydrogène dissous supérieures à 30 kPa, le facteur d'intensité de contrainte critique K_{ISCC} augmente avec la pression partielle. Aucune propagation de fissure n'est ainsi observée pour un facteur d'intensité de contrainte K de 15 MPa.m^{-1/2}, lorsque la pression partielle en hydrogène est de 1900 kPa alors qu'un K_{ISCC} de seulement 9 MPa.m^{-1/2} est observé pour une pression partielle d'hydrogène de 30 kPa.

Concernant le rôle de l'hydrogène dissous dans le cas de la fissuration intergranulaire de l'alliage 600, les résultats issus des divers essais effectués en laboratoire sont compatibles avec un effet direct du potentiel de corrosion sur la sensibilité du matériau au phénomène de fissuration. La sensibilité au phénomène de corrosion sous contrainte de l'alliage 600 aux valeurs de potentiel imposé a été pour la première fois mentionnée par CORIOU *et al.* [4]. Dans le tableau 1 on constate ainsi une augmentation du phénomène de fissuration pour les potentiels cathodiques imposés par couplage de l'alliage 600 avec des matériaux moins nobles tels que l'acier au carbone.

Tableau 1.

Occurrence du phénomène de fissuration de l'alliage 600* sous conditions de couplage galvanique		
Couple galvanique	Nombre d'échantillons fissurés après 12 000 heures (examen au microscope optique)	
	eau	LiOH à pH = 10,5
Pas de couplage	0/9	0/9
Couplé à l'or	0/9	0/9
Couplé au platine	0/9	0/9
Couplé à l'acier inox 10/18	1/10	0/9
Couplé à l'acier doux	4/10	2/10

Cette forte sensibilité au potentiel de corrosion est ainsi exprimée sur la figure 61 où une forte dépendance de la fissuration intergranulaire de l'alliage 600 est corrélée avec les valeurs du potentiel de corrosion [5].

La teneur optimale en hydrogène dans l'eau du circuit primaire des réacteurs nucléaires fait toujours débat, même si actuellement les spécifications d'exploitation n'ont pas évolué (entre 25 et 50 mL (TPN).kg⁻¹). Nous savons désormais que la sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'alliage 600 est particulièrement prononcée pour des teneurs en hydrogène comprises entre 25 et 50 mL (TPN).kg⁻¹, ce qui incite à s'éloigner de la zone dangereuse. Ainsi, dans le réacteur EPR [6], la teneur en hydrogène du circuit primaire pourrait être comprise entre 10 et 20 mL (TPN).kg⁻¹.

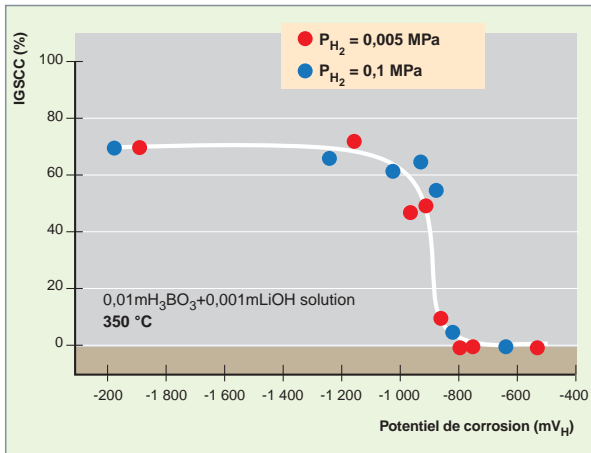


Fig. 61. Évolution de la sensibilité à la fissuration intergranulaire de l'alliage 600* selon les valeurs du potentiel de corrosion et pour deux valeurs de pression partielle en hydrogène [5].

Influence de l'état métallurgique sur la corrosion sous contrainte

Comme la concentration en hydrogène du milieu primaire, la température du milieu primaire et la contrainte mécanique appliquée au composant, les propriétés métallurgiques du matériau ont une influence forte sur la sensibilité de l'alliage 600 à la fissuration par corrosion sous contrainte. L'analyse du rôle de la microstructure traite séparément les matériaux « minces » comme les tubes de générateur de vapeur (GV) et les matériaux « massifs » représentatifs, par exemple, des adaptateurs de couvercles de cuve ou des plaques de partition.

Comme l'illustre la figure 62, la sensibilité à la CSC de matériaux tubulaires en alliage 600 varie énormément d'une cou-

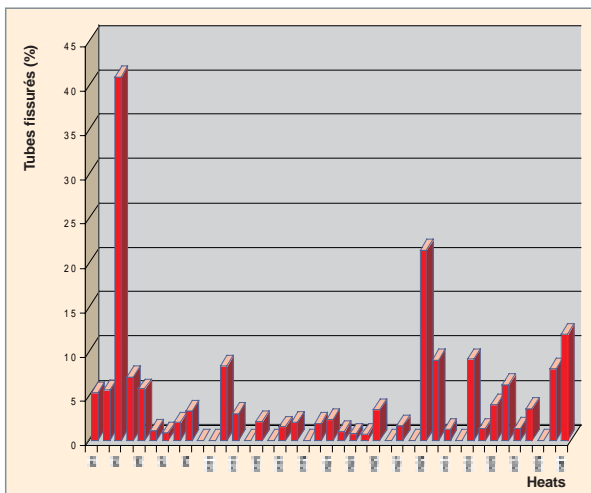


Fig. 62. Taux de tubes fissurés dans la transition de dudgeonnage après environ 40 000 heures de fonctionnement. Illustration de « l'effet coulée » [1].

lée à l'autre. Cet « effet coulée » a suscité de nombreuses études dont les principaux résultats sont explicités ci-dessous.

Tubes de générateurs de vapeur à l'état « Mill Annealed » (MA)

Il est difficile d'isoler l'influence de la taille des grains sur la résistance à la corrosion sous contrainte de l'alliage 600, cette taille étant liée aussi à la teneur en carbone, à la précipitation des carbures et la température de MA. Nous pouvons cependant noter que les structures à petits grains ont, en général, une mauvaise résistance à la CSC, sans que l'on puisse la dissocier de l'influence des caractéristiques mécaniques plus élevées.

Il apparaît que les tubes ayant la meilleure résistance à la CSC ont les caractéristiques suivantes :

- tailles de grains inférieures à 20 ou 30 μm , avec une teneur en carbone supérieure à 180 ppm ;
- ou teneur en carbone inférieure à 180 ppm (quelle que soit alors la taille des grains).

Les études ont permis d'établir une corrélation entre la sensibilité à la CSC des tubes et la localisation des carbures de chrome qu'ils contiennent. Il a été constaté que les tubes qui ont la meilleure résistance à la corrosion présentent une distribution semi-continue de carbures intergranulaires et peu de carbures intragranulaires. À l'opposé, les matériaux les plus sensibles présentent une distribution de carbures très majoritairement intragranulaires et uniformément répartis (fig. 63 et 64).

La sensibilisation des joints de grains à la CSC n'aurait pas un effet néfaste sur la CSC du matériau en milieu réducteur.

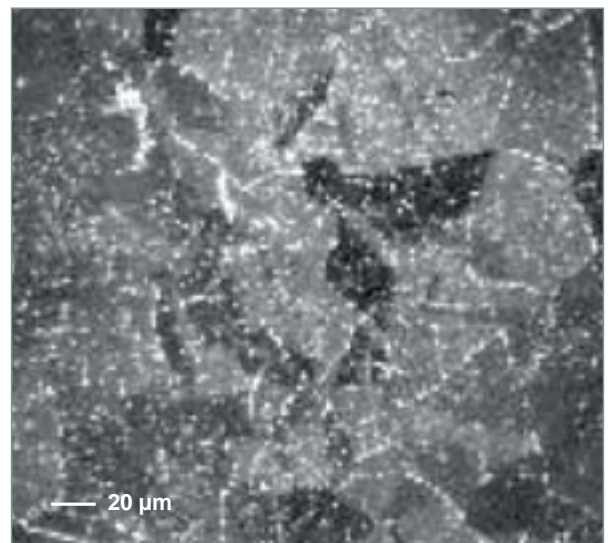


Fig. 63. Exemple type de microstructure a priori sensible à la CSC).

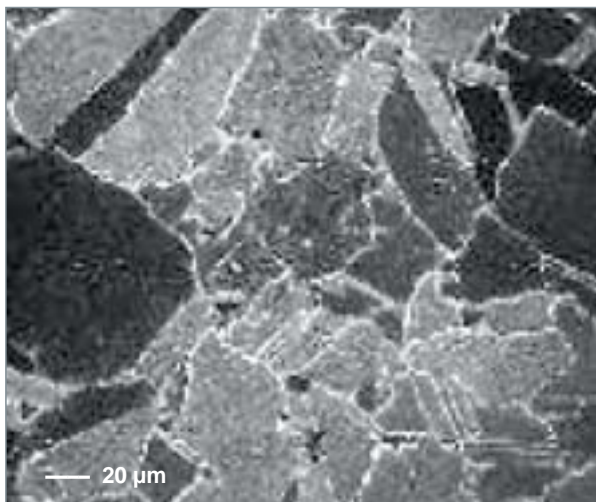


Fig. 64. Exemple type de microstructure *a priori* non sensible à la CSC.

Un effet bénéfique est même parfois attribué à la présence de la zone déchromée au joint, sans qu'il soit vraiment possible d'attribuer cet effet à la zone déchromée elle-même (également riche en nickel) et pourvue de carbures intergranulaires dont on connaît l'effet bénéfique sur la CSC.

Tubes de générateurs de vapeur à l'état traité thermiquement (16 heures à 700 °C)

L'objectif du traitement thermique à 700 °C pendant 16 heures est d'abaisser les contraintes résiduelles présentes dans le tube. Il a également pour effet d'accroître la densité de carbures intergranulaires et la taille des carbures intragranulaires. Notons qu'après ce traitement, les tubes sont peu ou pas sensibilisés.

L'effet de ce traitement thermique diffère selon les produits considérés. Pour les tubes les plus sensibles, un effet bénéfique est généralement observé. Pour les autres, aucun effet significatif n'est parfois observé.

Matériaux massifs

Une analyse multivariée de la structure (prise en compte des précipitations inter et intragranulaire) et une analyse statistique des résultats des essais de corrosion ont permis d'établir des corrélations pour ces matériaux massifs qui peuvent parfois être très hétérogènes.

Il apparaît assez clairement que :

- les matériaux ayant une précipitation intergranulaire importante ($> 40\%$) et une précipitation intragranulaire faible ($< 2\%$) présentent une très bonne résistance à la CSC ;

- la CSC peut se manifester pour les matériaux ayant soit une faible précipitation intergranulaire ($< 40\%$), soit une forte précipitation intragranulaire ($> 2\%$). Les produits les plus sensibles sont les produits ayant une distribution des carbures dessinant un ancien réseau de joints de grain.

Influence de l'écroissage de surface sur la corrosion sous contrainte

Lors de leur fabrication, les composants tubulaires ou massifs peuvent être écrois, de manière volumique ou surfacique. L'écroissage de surface peut résulter d'un usinage mécanique (fraisage, tournage, meulage ...) ou d'un traitement de surface (sablage, martelage ...) et introduire en surface des matériaux des contraintes résiduelles de traction ou de compression. Les contraintes de compression produites par des processus de grenailage ou martelage empêchent l'apparition de fissures de CSC, mais en cas de déformation plastique les contraintes de compression se transforment en contraintes de tension, et les niveaux de contrainte obtenus peuvent être extrêmement importants.

Des essais de traction à charge constante réalisés avec des éprouvettes ayant des couches écroies de différentes profondeurs (20 µm, 140 µm et 270 µm), mais de contraintes de surface identiques (1 050 MPa environ) pour une contrainte vraie, à cœur, de l'ordre de 650 MPa, ont permis de montrer les résultats suivants [7] :

- une couche écroie de faible profondeur (fig. 65) n'affecte pas de manière significative le temps à fissuration du matériau et la durée de vie du composant. En revanche, une couche écroie de forte épaisseur réduit d'un facteur 3 le temps à fissuration du matériau (fig. 66) ;
- le « modèle morphologique » [8] a permis de montrer que la vitesse de propagation lente des fissures est accélérée par la couche écroie, alors que la vitesse de propagation rapide ne l'est pas ;
- ce même modèle a montré que la transition vitesse de propagation lente / vitesse de propagation rapide se produit pour des profondeurs d'autant plus petites que la couche écroie est profonde. La valeur du facteur d'intensité de contrainte critique correspondante ne semble pas affectée de manière importante par l'écroissage du matériau.

La résistance à la CSC de l'alliage 600 est significativement améliorée par la présence de carbures intergranulaires, alors que la présence de carbures intragranulaires peut la détériorer. Des caractéristiques mécaniques élevées et des petits grains sont généralement défavorables à la tenue à la CSC. Si le matériau n'est pas fortement écroi, le traitement thermique complémentaire de 16 h à 700 °C améliore fortement la résistance du matériau à la CSC.

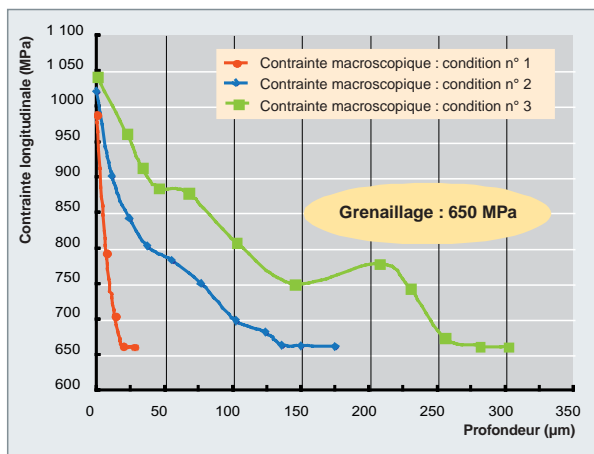


Fig. 65. Contrainte longitudinale, en fonction de la profondeur de la couche écrouie [7].

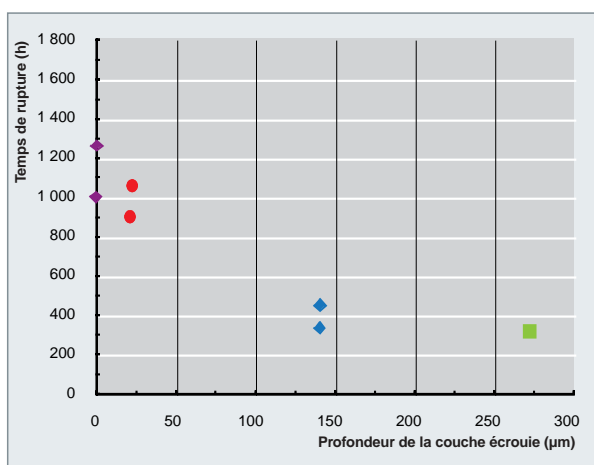


Fig. 66. Influence de la profondeur de la couche écrouie sur le temps à fissuration [7].

Modélisation de la corrosion sous contrainte de l'alliage 600*

De nombreux mécanismes sont proposés dans la littérature pour rendre compte de la corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des REP depuis la mise en évidence du phénomène (voir l'encadré « L'effet Coriou » en introduction du chapitre). Parmi ces modèles, deux sont considérés comme les plus adaptés au cas de la fissuration de l'alliage 600 dans le milieu primaire des REP. Il s'agit du modèle fondé sur l'oxydation interne proposé par SCOTT et des modèles s'appuyant sur un effet fragilisant de l'hydrogène et les interactions hydrogène / matériau. Les processus physico-chimiques élémentaires susceptibles d'intervenir dans ces modèles sont les suivants : la diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène, les interactions lacunes / cinétiques de diffusion, les interactions hydrogène / plasticité et des mécanismes de fragilisation liés à la diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène dans le matériau [9].

Afin d'améliorer la connaissance des mécanismes, des expérimentations ciblées sont réalisées. Elles ont pour objectif d'acquérir des données manquantes, notamment en ce qui concerne le transport de l'oxygène et de l'hydrogène, et de valider les étapes des modèles. Certaines des expérimentations ont été réalisées sur des matériaux à microstructure modèle obtenus par traitement thermique d'une coulée réputée sensible à la CSC. Enfin, des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène ont été utilisés afin d'améliorer la détection des espèces hydrogénées et oxygénées.

À l'issue des expériences ciblées, des caractérisations fines ont été réalisées par microscopie électronique à balayage, microscopie électronique en transmission (imagerie conventionnelle et HAADF pour « High Angle Annular Dark Field », analyse, haute résolution), « Secondary Ions Mass Spectrometry » (SIMS), nano-SIMS, et par dosage d'hydrogène. Ces analyses ont permis de mettre en évidence des pénétrations des isotopes de l'oxygène et des isotopes de l'hydrogène aux joints de grains de matériaux non fissurés qui pourraient correspondre aux amorces des fissures de corrosion sous contrainte. La question de la continuité de ces pénétrations se pose : il pourrait s'agir, dans certains cas, de nodules présents de façon discontinue aux joints de grains. Par ailleurs, sur des matériaux fissurés, il n'a pas été mis en évidence de pénétration d'oxygène en avant du front de la fissure.

Une description fine des oxydes présents dans les fissures et dans les amorces de fissures a été proposée, en fonction des spécificités de la fissure (fissures actives ou fissures non actives). Un exemple de ces caractérisations est proposé sur la figure 67. Les caractéristiques (nature et répartition) des oxydes présents en fond de fissure, ainsi que la morphologie de la zone appauvrie en chrome, permettent de proposer des hypothèses quant aux étapes des mécanismes. Par exemple, l'aspect dissymétrique de la zone déchromée qui n'est localisée que d'un seul côté du joint de grain est à relier à la différence de déformation entre les grains situés de part et d'autre du joint de grain. Le grain le plus déformé est celui qui contient le plus de défauts, ce qui pourrait accélérer les cinétiques de diffusion des espèces. En outre, l'hydrogène présent dans le matériau pourrait interagir avec les déformations locales et modifier les phénomènes de transport des espèces [10].

Enfin, des calculs de diffusion de l'oxygène basés sur des profils SIMS montrent qu'en milieu primaire des REP et pour un matériau déformé, les coefficients de diffusion de l'oxygène au joint de grain de l'alliage pourraient être plusieurs ordres de grandeur supérieurs à ceux proposés dans la littérature et, ainsi, être cohérents avec les vitesses de fissuration déterminées expérimentalement. Des calculs d'absorption et de désorption de l'hydrogène montrent qu'en milieu primaire la teneur en hydrogène dans le matériau augmente très rapidement et qu'elle atteint la saturation au bout de quatre heures

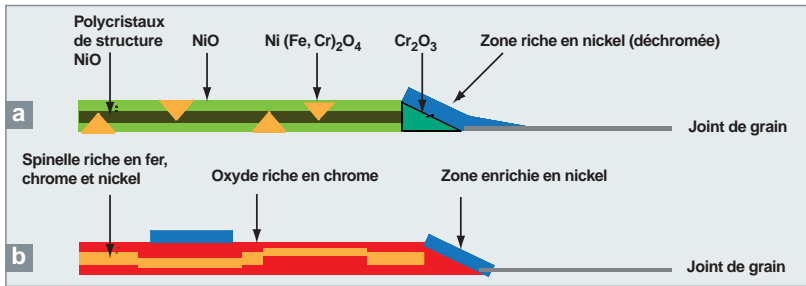


Fig. 67. Représentation schématique des oxydes contenus dans une fissure de corrosion sous contrainte formée dans une éprouvette *U-bend* en alliage 600 exposée au milieu primaire REP. a) Cas d'une fissure active d'un joint général. b) Cas d'une fissure secondaire passive [11].

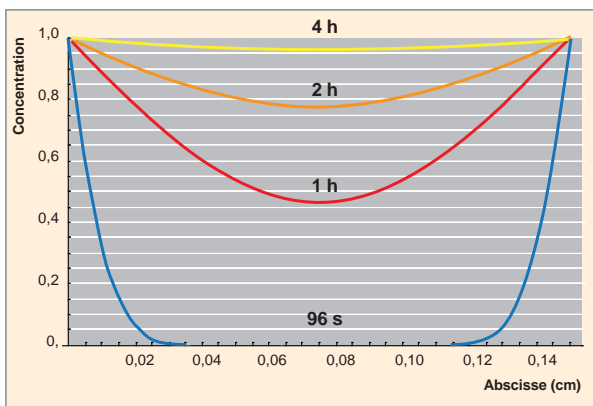


Fig. 68. Profil de concentration de l'hydrogène dans une éprouvette d'épaisseur 1,4 mm immergée en milieu REP à 340 °C, après 96 s, 1h, 2h et 4h.

(fig. 68). La diffusion de l'hydrogène est suffisamment rapide pour que l'influence de l'hydrogène provenant du milieu ne soit pas négligeable.

L'objectif final des expérimentations ciblées, des caractérisations et des calculs est d'établir des corrélations entre la microstructure de ces matériaux, leur oxydation, leur comportement micromécanique local et la localisation de la fissuration par CSC. Cet ensemble, associé aux données de corrosion, devrait permettre de modéliser le comportement en CSC des alliages base nickel.

La corrosion sous contrainte des aciers inoxydables

Dans les réacteurs à eau sous pression (REP), les préoccupations concernant le risque de fissuration par corrosion sous contrainte des aciers inoxydables sont relativement récentes. Ce constat n'est pas celui des réacteurs à eau bouillante (REB) dans lesquels le phénomène de fissuration intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques constitutifs de la tuyauterie primaire a été observé dès les années 50-60. Ce

phénomène de fissuration est essentiellement dû, dans le cas des REB, à la conjonction des paramètres suivants : les contraintes résiduelles présentes dans les zones soudées, la sensibilisation des aciers inoxydables par précipitation de carbures de chrome intergranulaire associée à des opérations de soudage mal maîtrisées et la présence de teneurs résiduelles en oxygène associée à la radiolyse dans

le milieu REB (200 ppb, en moyenne), qui est uniquement constitué d'eau de grande pureté. Dans le cas des REP, les aciers inoxydables austénitiques de type 304L et 316L constituent une grande part des composants des internes, la tuyauterie primaire ainsi que ceux des systèmes d'injection de sécurité (RIS) et de refroidissement des réacteurs à l'arrêt (RRA), et la robinetterie associée (vannes, clapets). Les cas de fissurations constatés sur les aciers inoxydables austénitiques ont d'abord été associés à la présence accidentelle de polluants dans le circuit primaire, essentiellement oxygène (introduit lors des arrêts de tranche), chlorures et moins fréquemment sulfates. Ces cas se sont révélés généralement sporadiques (bras morts des circuits RIS et RRA, par exemple) ou plus rarement génériques (liaisons de type CANOPY). À la fin des années 90, un nouveau cas de fissuration par CSC a commencé à concerner les aciers inoxydables austénitiques, cette fois en milieu primaire de composition nominale, mais dans le cas où les matériaux apparaissaient significativement écrouis (cas des gaines des cannes chauffantes de pressuriseur). Au CEA, plusieurs programmes ont été consacrés aux différents cas de fissuration par CSC des aciers inoxydables austénitiques en partenariat avec les équipes d'EDF [12, 13] ; ceux-ci sont résumés ci-dessous pour les deux conditions essentielles ayant fait l'objet d'investigations : milieu primaire nominal et non nominal.

Influence des impuretés dans le circuit primaire des réacteurs à eau

Les études réalisées avaient pour objectif de déterminer les domaines de sensibilité à la fissuration des aciers inoxydables austénitiques à l'état hyperefflué évalués en termes de concentrations en chlorures, sulfates et oxygène admissibles. Les essais ont, pour l'essentiel, été effectués sur la boucle CoPo du SCCME (fig. 69) permettant des essais d'évaluation à la CSC de type traction lente sur les aciers inoxydables austénitiques en milieu circulant avec mesure en ligne de la teneur en oxygène dissous. Les essais ont généralement été effectués à la température de 200 °C (conditions de fonctionnement des liaisons CANOPY), respectivement en présence de chlorures et d'oxygène et en présence de sulfates, et, vers la fin du programme de recherche, en présence de pollutions complexes de type chlorures / sulfates / oxygène. En présence de chlorures seuls et d'oxygène, les teneurs en chlorures requises pour déclencher la fissuration par CSC des aciers



Fig. 69. Installation CoPo du SCCME/LECA permettant les essais en milieu primaire en présence de polluants et avec mesure en ligne des teneurs en oxygène dissous.

inoxydables hypere trempés sont relativement élevées mais, lorsque ces teneurs sont atteintes, une fissuration transgranulaire très rapide se produit, même pour des basses valeurs de contrainte appliquée (fig. 70). La fissuration en présence de sulfates seuls ne nécessite pas d'oxygène, mais la sensibilité des aciers inoxydables reste inférieure à celle constatée dans le cas du milieu primaire pollué en chlorures. Enfin, une forte sensibilité des aciers inoxydables austénitiques est constatée dans le cas d'une pollution mixte chlorures / sulfates (même pour des teneurs peu élevées en ces deux éléments) et en présence simultanée d'oxygène dissous. Dans ce dernier cas, un effet synergique des polluants présents est constaté. Les différents diagrammes obtenus permettent de situer les domaines de sensibilité des aciers à la fissuration par CSC en termes de polluants dissous dans le milieu primaire (fig. 71 et 72).

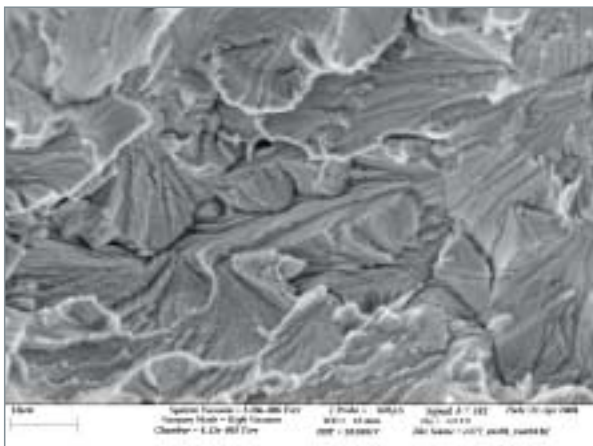


Fig. 70. Fissuration par corrosion sous contrainte transgranulaire obtenue en milieu primaire sur l'acier 304L, en présence de chlorures et d'oxygène dissous à 200 °C.

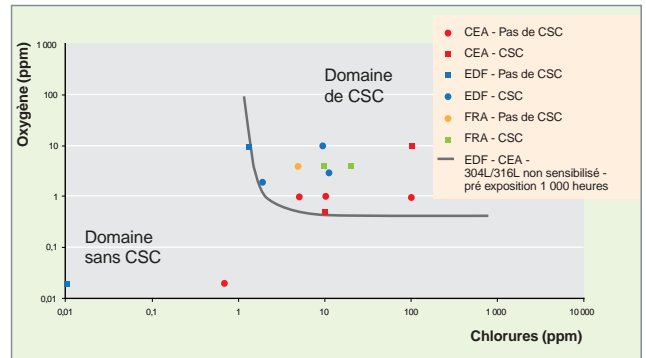


Fig. 71. Domaines de sensibilité à la corrosion sous contrainte en milieu primaire contenant des chlorures dissous et en présence (ou absence) d'oxygène.

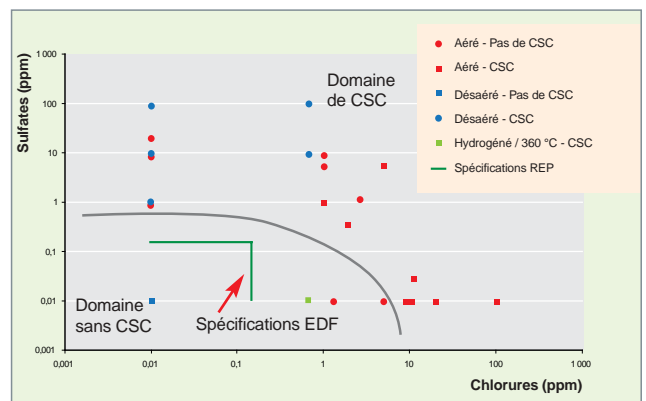


Fig. 72. Domaines de sensibilité à la corrosion sous contrainte en milieu primaire contenant des sulfates et des chlorures dissous et en présence (ou absence) d'oxygène.

Influence de l'écroissage sur la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables

L'écroissage est le premier facteur permettant la fissuration par CSC des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire nominal hydrogéné. Les études effectuées ont tout d'abord permis de reproduire la fissuration constatée sur site, à l'aide d'essais de traction lente sur des aciers ayant subi un écroissage complexe (emboutissage ou laminage + emboutissage). Ces premiers essais ont démontré que dans le cas d'écroissages complexes une fissuration rapide en mode intergranulaire ou transgranulaire pouvait être obtenue sur les aciers inoxydables austénitiques même en milieu primaire purement nominal (fig. 73). L'écroissage n'est pas un phénomène pré-requis, *stricto sensu*, puisque l'effet du mode d'écroissage imposé est prédominant sur la sensibilité des aciers à la fissuration. Des aciers ayant subi un écroissage très sévère (laminage à 90 %, par exemple) peuvent ainsi ne montrer aucune sensibilité à la fissuration. L'effet aggravant de contraintes initiales de compression (avant un essai de traction) se révèle prédominant sur la sensibilité des aciers inoxydables austénitiques, d'où l'effet fortement sensibilisant de

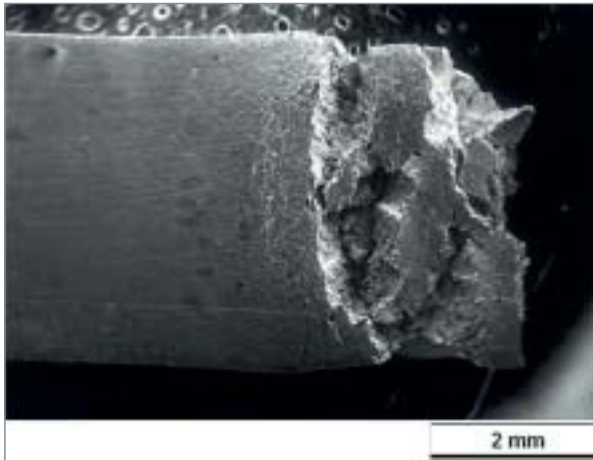


Fig. 73. Fissuration observée sur éprouvette emboutie en V et testée en traction lente en milieu primaire à 360 °C.

modes d'érouissage tels que le grenailage et l'emboutissage. Pour un mode d'érouissage donné, un seuil de sensibilité en termes de dureté initiale avant essai est constaté aux environs de 300 Hv sur l'acier 304L (fig. 74). Ce seuil correspond aussi à celui constaté dans le cas de matériaux érouis exposés dans les réacteurs à eau bouillante (REB).

Les essais d'amorçage de très longue durée (environ 18 000 heures, par exemple) sous sollicitations purement statiques (déformation imposée, charge constante) ont permis de constater que l'amorçage était très difficile en conditions statiques sur les aciers inoxydables austénitiques, même si des essais sur différentes nuances sont encore en cours pour préciser ce point. La propagation intergranulaire sur éprouvette CT est, par contre, observée sur l'acier 316L sous charge constante et aux températures de 290 °C et 325 °C en milieu primaire [14]. L'effet de la température apparaît d'ores et déjà très différent de celui constaté dans le cas de l'alliage 600*, par exemple, puisque une fissuration est constatée pour des températures relativement basses (200 °C, par exemple).

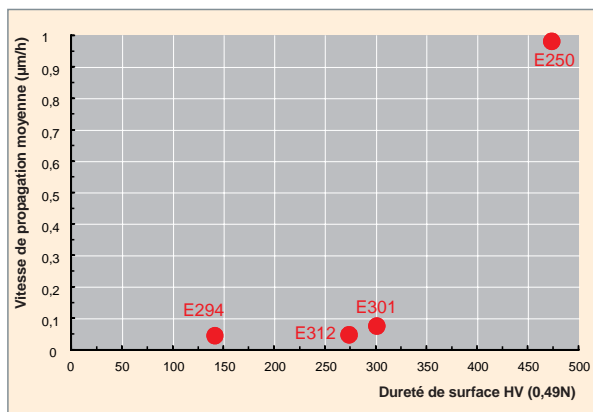


Fig. 74. Influence de la dureté de surface sur la vitesse moyenne de propagation des fissures dans un acier 304L pré-écroui par grenailage et soumis à des essais de traction en milieu primaire à 360 °C.

Les travaux en cours permettront de préciser les conditions d'amorçage de la fissuration par CSC des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire nominal ce qui constitue une étape très importante vis-à-vis de l'évaluation de ce type de risque sur le parc.

Influence de l'irradiation sur la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables

Les structures internes inférieures des réacteurs à eau pressurisée (REP) sont en aciers austénitiques inoxydables 304 et 316, matériaux longtemps considérés comme non sensibles à la corrosion sous contrainte (fig. 75). Toutefois, quelques vis de liaison cloison / renfort de ces structures, les plus irradiées et les plus contraintes, des REP français de première conception (900 MW - palier CP0) ont présenté une fissuration intergranulaire au niveau du congé entre la tête et le fût de la vis (fig. 77). Les expertises réalisées par EDF et le CEA sur les vis fissurées en acier 316 ont montré un fort durcissement du matériau dû à une importante évolution de la **microstructure*** induite par l'irradiation (disparition du réseau initial de **dislocations***, formation de boucles de dislocations et ségrégation intergranulaire). Ces expertises ont permis d'attribuer cette fissuration à la corrosion sous contrainte en milieu primaire REP assistée par l'irradiation.

Ces phénomènes de corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation (IASCC – *Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking*) sont complexes : c'est un phénomène multiphysique, comme illustré ci-contre (fig. 76). Aux trois acteurs principaux de la corrosion sous contrainte que sont le milieu, le matériau et la contrainte, s'ajoutent les effets de l'irradiation sur le matériau (**fluage***, gonflement, ségrégation intergranulaire...) et sur le milieu (**radiolyse***).

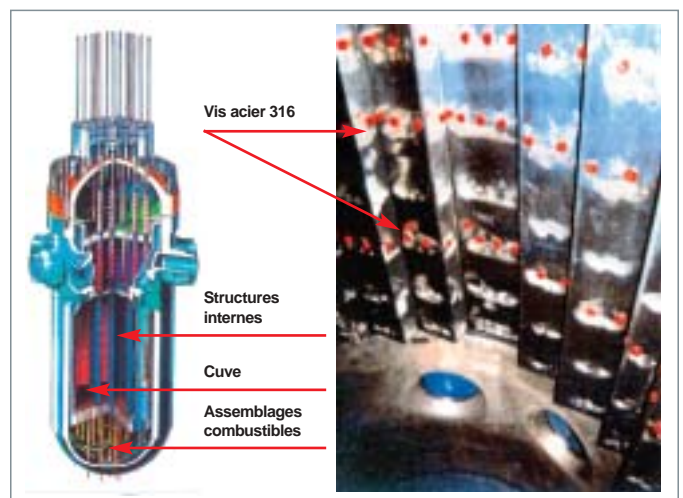


Fig. 75. Vue des structures internes des REP.

La corrosion sous contrainte assistée par irradiation : un phénomène multiphysique complexe

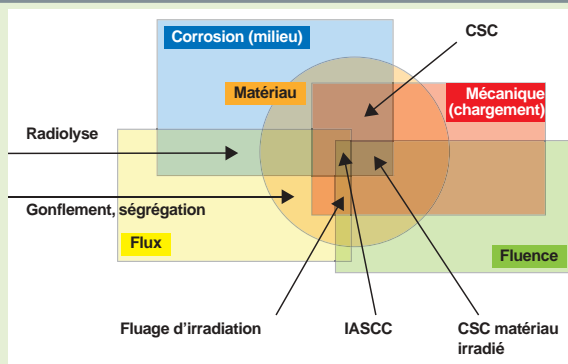


Fig. 76. Le diagramme ci-dessus montre les différents phénomènes susceptibles d'affecter un matériau irradié, sous contrainte, et en interaction chimique avec le milieu. L'IASCC (*Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking*) couple l'ensemble de ces phénomènes.

C'est pourquoi, parallèlement aux inspections et expertises menées par EDF sur les vis des Internes de REP, le CEA, en collaboration avec EDF et Areva NP, a lancé, dans le cadre du projet « Durée de vie des REP », un programme de R&D dans le but d'examiner la sensibilité des aciers austénitiques à la

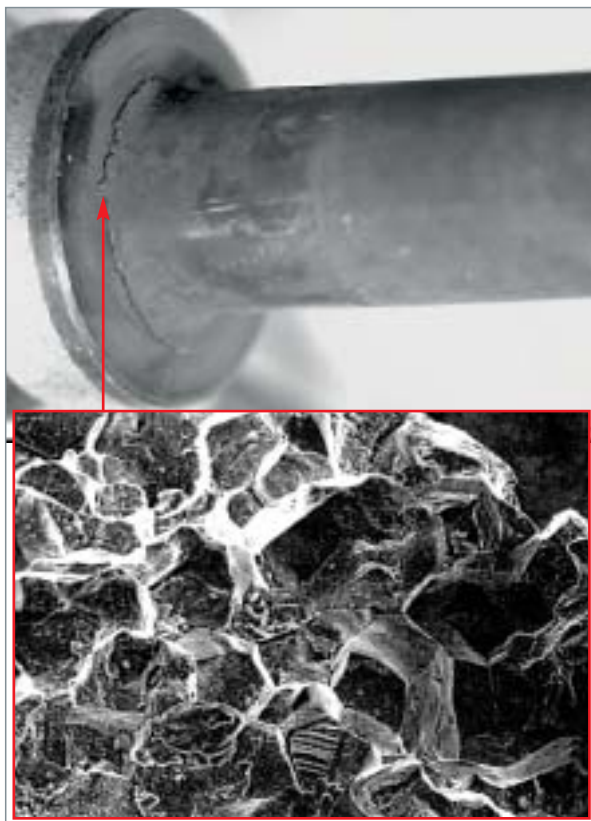


Fig. 77. Fissuration intergranulaire de vis d'internes du palier CP0 – Faciès intergranulaire des vis fissurées.

corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation. Ce programme consiste en :

- la caractérisation mécanique et microstructurale des aciers austénitiques irradiés à des températures représentatives du fonctionnement des REP, 300 – 400 °C ;
- la réalisation d'expériences spécifiques dans le réacteur OSIRIS (CEA Saclay) pour étudier l'IASCC ;
- l'installation d'autoclaves en cellules blindées (labos chauds du CEA Saclay) afin de réaliser des essais de corrosion sous contrainte sur matériaux préalablement irradiés.

La susceptibilité à la fissuration sous irradiation a été testée à 330 °C, température moyenne de fonctionnement des internes REP dans le réacteur OSIRIS, à l'aide d'éprouvettes tubulaires contenant des noyaux en Al_2O_3 avec différentes teneurs de B_4C . Sous flux neutronique, les noyaux d' Al_2O_3 gonflent avec des vitesses dépendant de la teneur en B_4C . Le gonflement de la céramique induit une sollicitation à vitesse de déformation imposée et sous irradiation des éprouvettes tubulaires en acier austénitique. Deux expériences ont été conduites en parallèle, la première en milieu neutre (NaK) et la seconde en eau pressurisée représentative du milieu des REP (155 bars - eau hydrogénée, 350 ppm bore et 1,5 ppm lithium). Les deux expériences ont été déchargées à intervalles réguliers (après irradiation jusqu'à 2,5 déplacements par atome) pour examen visuel et mesures diamétrales des éprouvettes tubulaires.

Des fissures ont été mises en évidence dans des éprouvettes en aciers austénitiques stabilisés au titane, irradiées en milieu eau REP dès la première phase d'irradiation, soit, pour une dose inférieure à 2,5 dpa*, alors que les mêmes éprouvettes irradiées en milieu inerte (NaK) ne présentent pas de fissure, même pour des doses bien plus élevées, de 5 dpa. Les éprouvettes en aciers austénitiques 304 et 316 ne présentent aucune fissure, aussi bien irradiées en milieu neutre qu'en milieu représentatif des REP.

L'observation visuelle des éprouvettes fissurées a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs fissures dans les tubes. Ces fissures ont un caractère intergranulaire (fig. 78).

Ces observations ont été confirmées par les expertises métallographiques (fig. 79) qui ont permis de montrer que les fissures sont totalement intergranulaires et qu'elles s'amorcent en face externe du tube, c'est-à-dire sur la surface en contact avec le milieu. Cette fissuration n'apparaissant pas sur les éprouvettes irradiées en milieu neutre, elle est bien due à la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation.

L'analyse des mesures diamétrales des tubes non fissurés présentées sur la figure 80 a été réalisée sur les matériaux représentatifs des internes REP, aciers 304 et 316, en prenant en compte :

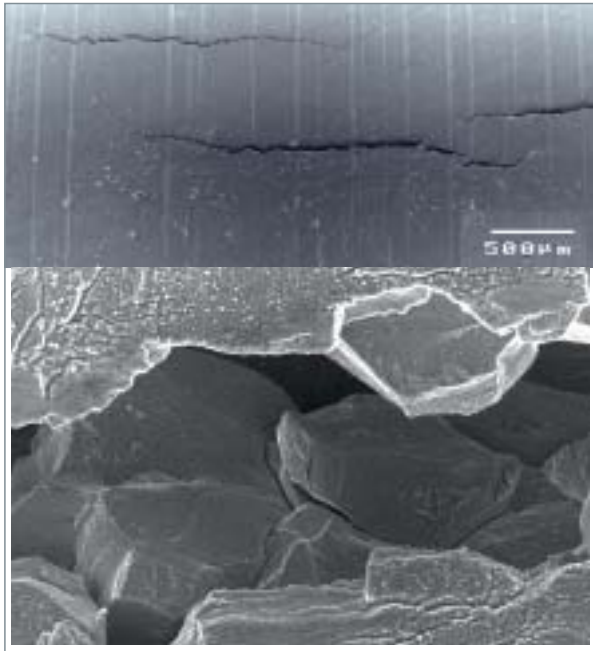


Fig. 78. Fissures dans un acier stabilisé au titane irradié sous contrainte dans un milieu représentatif des REP, eau hydrogénée à 150 ppm bore, 1,5 ppm Li, 155 bars.

- l'évolution des propriétés du matériau due à l'irradiation (durcissement du matériau qui évolue en fonction de la dose et se sature pour des doses comprises entre 5 et 10 dpa, suivant les matériaux). Le niveau de saturation constaté dépend également du matériau et de son état métallurgique ;

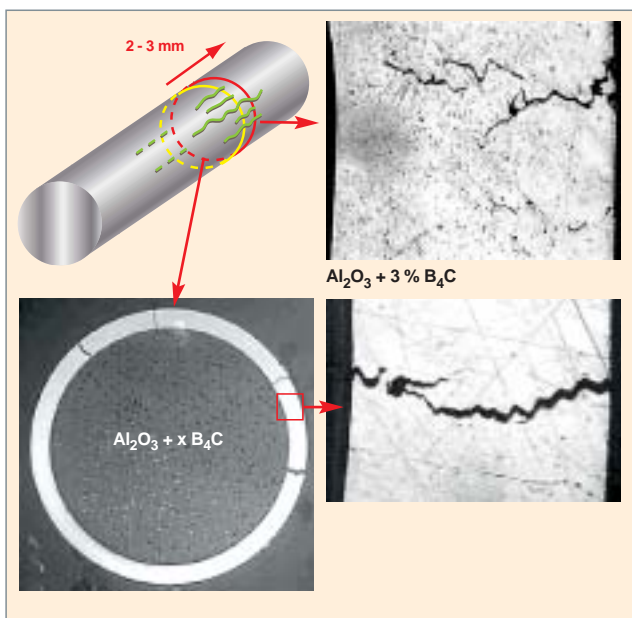


Fig. 79. Expertises métallographiques d'une éprouvette fissurée en acier austénitique stabilisé au titane.

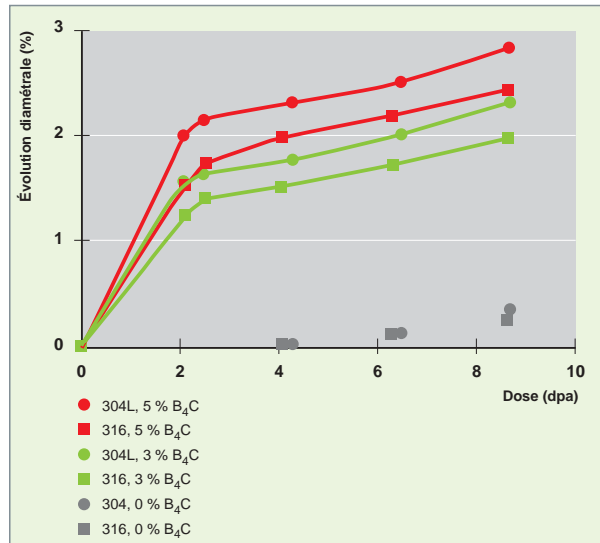


Fig. 80. Déformation diamétrale induite par l'irradiation dans OSIRIS d'éprouvettes tubulaires en aciers 304 et 316.

- le fluage d'irradiation. Après une période d'incubation, la déformation induite par fluage d'irradiation est linéaire en dose et en contrainte. La valeur du domaine d'incubation et la vitesse d'évolution dépendent également du matériau et de son état métallurgique initial.

Ces caractéristiques ont été établies, pour ces mêmes matériaux, après irradiation à différentes doses, au cours des deux mêmes irradiations dans le réacteur Osiris, mais également à partir d'irradiations expérimentales à des doses plus élevées et différentes températures, conduites dans les réacteurs expérimentaux EBR II (USA), BOR 60 (Russie) et Phénix (France).

Cette analyse fondée sur une modélisation par « éléments finis » a permis de remonter à l'état de contrainte dans les éprouvettes tubulaires en acier 316 en fonction de la dose (fig. 81). On constate que la contrainte passe par une valeur

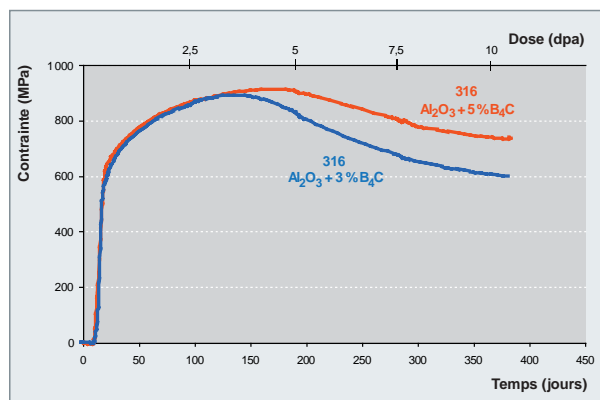


Fig. 81. Évolution de la contrainte dans les tubes en acier 316 au cours de l'irradiation.

maximale qui ne semble pas dépendre de la vitesse de sollicitation imposée par le gonflement du noyau, puis décroît pour des doses plus élevées. Ce comportement en dose est dû au fluage d'irradiation qui permet de relaxer partiellement les contraintes induites dans les éprouvettes tubulaires par le gonflement de la céramique. Pour des doses élevées, un équilibre pourrait être atteint entre les contraintes produites par le gonflement du noyau céramique et leur relaxation produite par l'irradiation.

Ces résultats obtenus sous irradiation seront comparés aux essais de corrosion sous contrainte sur matériaux irradiés, notamment les essais à charge constante. On devrait pouvoir déterminer ainsi s'il existe une contrainte « seuil », comme semblent l'indiquer les essais réalisés dans le réacteur OSIRIS.

La boucle de corrosion installée en cellule blindée aux laboratoires chauds du CEA Saclay a obtenu l'autorisation de fonctionnement en 2006. Elle comporte trois autoclaves de 3 litres où les conditions du milieu primaire des réacteurs à eau légère (eau pressurisée, REP, ou eau bouillante, REB) peuvent être reproduites avec suivi instantané de la température, des pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène et de la conductivité. La chimie de l'eau est contrôlée par prélèvement péri-



Fig. 82a. Vue de l'autoclave de traction installé en cellule blindée (CEA Saclay – DMN/SEMI).



Fig. 82b. Vue de l'autoclave de traction installé en cellule blindée (CEA Saclay – DMN / SEMI).

dique. Un des trois autoclaves est équipé d'une machine de traction permettant de conduire les études de corrosion sous contrainte, traction lente, charge constante, propagation de fissure... (fig. 82a et b).

La qualification de la boucle en cellule blindée a débuté fin 2006 sur des éprouvettes identiques à celles irradiées dans les réacteurs expérimentaux PHÉNIX (CEA-EDF) et BOR 60 (RIAR – Russie) dans le cadre du programme « Durée de vie des REP ». Les premiers tests de corrosion sous contrainte montrent que des vitesses de déformation comprises entre 10^{-9} et 10^{-6} s⁻¹ peuvent être atteintes pour les essais SSRT (*Slow Strain Rate Test*) sur de « petites » éprouvettes et que les conditions demandées pour réaliser des essais à charge constante, stabilité de la force appliquée de l'ordre de 2 N par exemple, ont été obtenues.

Les tests sur échantillons irradiés sont en cours de démarrage (mi-2009). Ils permettront d'étudier l'influence des paramètres d'irradiation (température, dose...), de la chimie de l'eau, et également le rôle de l'état métallurgique initial des aciers (hypertempé, écroui, taille de grains), et de faibles variations de la composition chimique de ces matériaux, grâce aux éprouvettes préalablement irradiées dans les réacteurs expérimentaux.

La corrosion sous contrainte a été un problème industriel majeur dans les centrales à eau légère : fissuration des tuyauteries en acier inoxydable pour les centrales à eau bouillante et des tubes en alliage 600 des générateurs de vapeur pour les centrales à eau pressurisé, par exemple. Si les essais de laboratoire ont surtout été menés pour trouver des parades (traitement de surfaces, chimie du fluide de refroidissement, alliage peu sensible ...), ils sont de plus en plus orientés vers les mécanismes d'amorçage et de propagation. Une panoplie d'outils expérimentaux, de caractérisation et de calcul sont

maintenant disponibles à des échelles adaptées (du nm au µm) : ils permettent d'espérer mieux comprendre ces phénomènes et, traiter les couplages entre chimie, mécanique et transport. L'un des principaux objectifs de ces études est le développement de modèles capables de prévoir l'amorçage et la propagation des fissures en vue d'une optimisation des contrôles et des remplacements éventuels. Dans tous ces cas, les études de mécanismes confortent les modèles semi-empiriques utilisés actuellement et permettent une discrimination des paramètres pertinents en jeu.

► Bibliographie

SANTARINI (G.), « La corrosion sous contrainte des alliages de nickel », Clefs du CEA, n° 38, printemps 1998.

BOSCH (R.W.), FÉRON (D.) and CELIS (J.-P.), editors, « *Electrochemistry in light water reactors: reference electrodes, measurements, corrosion and tribocorrosion issues* », EFC, n° 48, Woodhead publishing, Oxford, 2007.

FÉRON (D.) and OLIVE (J.M.), editors, « *Corrosion issues in Light Water Reactors: Focus on Stress Corrosion Cracking and Practical Experience* », EFC, n° 51, Woodhead Publishing, Oxford, 2007.

► Références

[1] D. CARON, « Influence de l'hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte dans l'Alliage 600 en milieu primaire de réacteurs nucléaires à eau sous pression », n° d'ordre 2000, INSAL 0064, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2000.

[2] G. SANTARINI, *Corrosion*, vol. 45, 1989, p. 369.

[3] D. LE BOULCH, L. FOURNIER and C. SAINTE-CATHERINE « *Testing and modeling iodine-induced stress corrosion cracking in stress-relieved Zircaloy-4* » Proc. International Seminar on Pellet-Clad Interactions in Water Reactor Fuels, 9-11 March 2004, Aix-en-Provence, France.

[4] H. BLANCHET, H. CORIOU, L. GRALL, C. MAHIEU, C. OTTER and G. TURLUER, « *Historical review of the principal research concerning the phenomena of cracking of austenitic nickel base alloys, Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys NACE-5* », R.W. STAEHLE, J. HOCHMANN, R.D. MCCRIGHT, J.E. SLATER eds., NACE Houston 1977 editions.

[5] N. TOTSUKA and Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, « *Hydrogen induced IGSCC of nickel-containing FCC alloys in high temperature water, Proceedings of the 3rd Symposium on Environmental Degradation of Materials* » in Nuclear Power Systems-Water Reactors, G.J. TEUS, J.R. WEEDS, eds., TMS, Warrendale, Pennsylvania, 1988.

[6] M. BERGER, C. BRUN and M-H. CLINARD, « *PWR to EPR: Evolutionary Chemistry for the New French Nuclear Power Plants Design and Operation at Flamanville 3* », paper PS1-14, International conference on water chemistry of nuclear reactor systems, Jeju, Corée, 23-26 octobre 2006.

[7] O. RAQUET, D. FÉRON, G. SANTARINI and J.M. BOURSIER, « *IGSCC of alloy 600 in PWR primary water – Influence of a cold worked layer on crack initiation* », 15th Int'l Corrosion Congress, Grenade, Espagne, 22-27/09/2002, paper n° 447.

[8] O. RAQUET, J. DARET, D. FÉRON and G. SANTARINI, « *Quantitative characterization and modelling in initiation and growth of stress corrosion cracks* », EPRI Workshop A600, St. Petersburg, USA, 14/02 au 16/02/2000.

[9] P. LAGHOUTARIS, J. CHENE, C. GUERRE, O. RAQUET, M. SENNOUR, R. MOLINS, F. VAILLANT and P. SCOTT, « *Contribution to understanding of stress corrosion cracking of Alloy 600 in PWR primary Water* », Energy Materials, vol. 3, n° 2, pp. 119-125, 2008.

[10] P. LAGHOUTARIS, J. CHENE, C. GUERRE, O. RAQUET, R. MOLINS, F. VAILLANT and P. SCOTT, « *The role of hydrogen on the stress corrosion of the alloy 600 in PWR medium* », 2^e colloque 3M « Matériaux, Mécanique, Microstructure » L'hydrogène dans les matériaux, 18-19 juin 2007, Saclay, 2007.

[11] P. LAGHOUTARIS « *Corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes* », thèse, ENSMP, 2009.

[12] O. RAQUET, E. HERMS, F. VAILLANT, T. COUVANT and J.-M. BOURSIER, 12th International Symposium on Environmental of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Snowbird- Utah, August 2005.

[13] T. COUVANT, E. HERMS, O. RAQUET, F. VAILLANT, J.-M. BOURSIER and O. De BOUVIER, 13th International Symposium on Environmental of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, to be presented, August 2007.

[14] C. GUERRE, O. RAQUET, E. HERMS and M. LECALVAR, 12th International Symposium on Environmental of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Snowbird- Utah, August 2005.

Jean-Philippe Bossis, Philippe DUBUISSON,

Lionel FOURNIER,

Département des matériaux pour le nucléaire

Damien FÉRON, Catherine GUERRE, Emmanuel HERMS,

Pierre LAGHOUTARIS, Olivier RAQUET,

Département de physico-chimie

et Jacques CHÈNE,

CNRS et Département de physico-chimie

La corrosion-usure

La corrosion-usure – dite encore « tribocorrosion » – est définie comme un « processus impliquant l'action conjuguée de la corrosion et du frottement entre deux surfaces glissantes en contact » (norme ISO 8044, avril 2000). Dans les réacteurs à eau sous pression (REP), ce phénomène suscite un intérêt particulier depuis qu'a été constatée l'usure rapide sur des dents de cliquets (en Stellite 6) de mécanismes, mais aussi sur des gaines de grappes de contrôle (en acier 316L).

Un phénomène couplé

La corrosion-usure d'un alliage passif consiste en un enlèvement périodique par agression mécanique ou électrochimique de la **couche passive***, suivi, dans la phase de latence entre deux chocs, par exemple, d'une repassivation de l'alliage. La repassivation, reconstruction de l'oxyde qui forme la couche passive, est quelquefois accompagnée de perte de matière par dissolution en milieu aqueux. La dépassivation peut être due aux frottements et aux chocs ; elle peut aussi avoir lieu en présence de débris d'usure devenus « abrasifs » qui restent dans le contact et rayent les surfaces. On parle généralement de tribocorrosion quand le couplage des deux phénomènes (corrosion et usure) conduit à une perte de métal notablement plus importante que lors de l'usure mécanique seule.

Une recherche liée à l'allongement de la durée de vie du parc électronucléaire français

Ce thème de recherche vient en soutien de l'objectif d'allongement des cycles du combustible et de la durée de vie du parc de REP français ; la question du remplacement des guides de grappe se pose, ainsi que le devenir des cliquets stellités. Parmi les composants de REP pouvant être concernés par la corrosion-usure peuvent être cités :

- les pions de positionnement en acier 316L écroui, au contact des pieds d'assemblage de combustible ;
- la gaine 316L nitrurée des grappes de contrôle, au contact du guide de grappe en 304L ou des tubes-guides d'assemblage en Zircaloy-4 ;
- les dents stellitées des cliquets de mécanismes de commande des grappes, au contact de la tige de commande en acier inoxydable martensitique ;

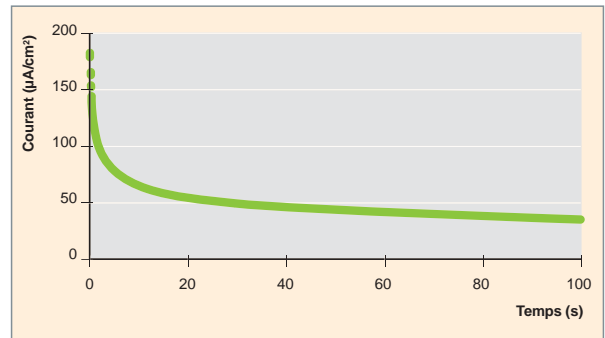


Fig. 83. Évolution du courant de repassivation obtenu sur un stellite (alliage de cobalt contenant notamment du chrome et du tungstène) en conditions primaires REP et après dépassivation électrochimique (-2000 mV par rapport au potentiel de corrosion libre), révélant des durées typiques de reconstruction de la couche d'oxyde en milieu primaire REP de l'ordre de la dizaine de secondes.

- les tubes de générateurs de vapeur en alliage base nickel ;
- la gaine en alliage de zirconium des crayons de combustible.

Sans renoncer aux essais de compréhension de l'usure à la température ambiante [1, 2], le CEA conduit également des travaux en milieu primaire REP, c'est-à-dire en eau sous pression (150 bars, 350 °C). Les actions de recherche peuvent être de type analytique (dépassivation-repassivation électrochimique, examens des couches d'oxyde), être orientées vers des essais d'usure en machines spécifiques (corrosion frottement dans FROTTEAU 2 et les machines type « AECL³ »), voire des essais sur des composants en vraie grandeur (cliquets stellités d'un mécanisme réel et qualifications d'assemblages combustibles en boucles représentatives) [3-6].

Sur les alliages passivables comme les alliages de cobalt (stellite – fig. 83) ou les aciers inoxydables, les temps de repassivation ont été déterminés, ainsi que les courants impliqués, en conditions primaires REP, ce qui permet de remonter à des fréquences caractéristiques et à des pertes de matières. Dans le cas des grappes de commande en acier 316L, on a pu en déduire par calcul qu'en dissolvant 10 nanomètres après une dépassivation totale, on obtiendrait 1 mm de profondeur d'usure en un an, ce qui avait été autrefois constaté en réacteur EDF (quelques gaines percées en un an). La corrosion

3. Atomic Energy of Canada Limited.



Fig.84. Exemple de gaine usée concernant le couple grappe de commande / guidage. Essai d'usure réalisé avec une gaine en acier 316L nitrurée, appuyée contre un fourreau en acier 304L sur 50 mm de longueur, avec un effort de 3N et frottant en mouvement de va-et-vient avec 128 mm par cycle, en continu, à la fréquence de 0,38 Hz, jusqu'à l'obtention d'un parcours de 63 km.

usure peut ainsi atteindre une cinétique très rapide donc inacceptable. Dans le cas des grappes de commande en acier inoxydable 316L nitruré, des essais de frottement en milieu REP (fig. 84) montrent que la corrosion-usure se manifeste par des faciès d'usure particuliers (fig. 85) que l'on ne retrouve pas en usure mécanique.

Pour les cliquets à dents stellitées (fig. 86), deux essais d'endurance en vraie grandeur ont été réalisés sur le banc BACCHUS qui permet d'imposer des cadences lentes ou rapides de sollicitations conduisant à des mécanismes différents de corrosion-usure. La sollicitation mécanique est principalement d'impact lors de l'accostage de la dent du cliquet contre la tige de commande à cannelures. L'usure finale obtenue est comparée pour un nombre total de pas d'utilisation des cliquets (260 000 pas). À l'issue de ces deux tests, les mesures d'usure (fig. 87) montrent que l'usure est plus prononcée, lorsque la cadence de fonctionnement est la plus faible. Ces résultats confortent ainsi l'hypothèse d'usure par tribocorrosion.

L'importance de la fréquence de la sollicitation mécanique (abaisser la fréquence, introduire des temps d'arrêt), est aussi illustrée par des essais de frottement sur le couple 316L / 304L réalisées avec une machine type « AECL » (fig. 88). L'usure obtenue [4], exprimée en quantité de matière perdue par unité

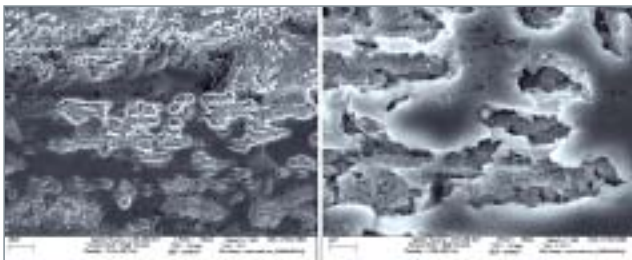


Fig. 85. Examen au microscope électronique à balayage des faciès d'usure de la gaine en acier nitruré de la figure 84, exposé en boucle FROTTEAU 2 au milieu primaire d'un réacteur à eau sous pression. Les plateaux foncés et lisses révèlent les zones de portance lors du glissement, la corrosion se manifestant par les crevasses avec des débris oxydés plus clairs.

de longueur parcourue avec frottement, est typiquement de 20 $\mu\text{g}/\text{km}$, lorsque le mouvement est rapide (18 Hz), et passe à 5 000 $\mu\text{g}/\text{km}$, lorsque le mouvement est très lent (0,2 Hz).

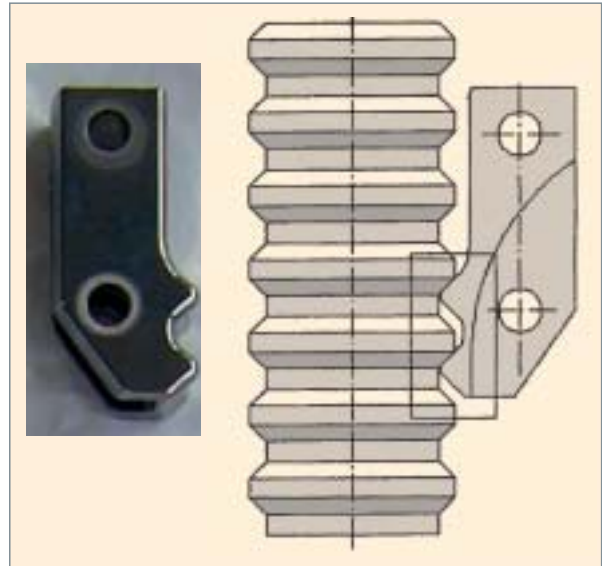


Fig. 86. Visualisation d'un cliquet à dents stellitées (dimensions 5 cm x1 cm, environ), pièce des mécanismes de commande des grappes, avec schéma du contact entre le cliquet et la tige de commande cannelée des mécanismes.

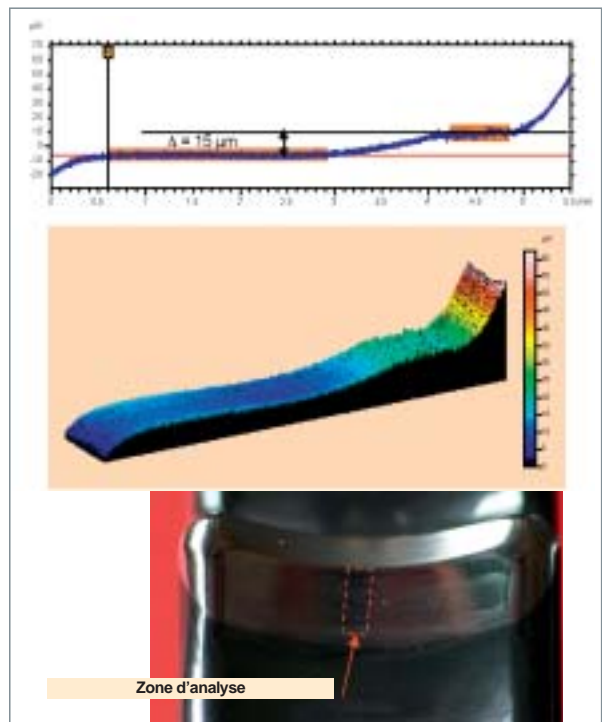


Fig. 87. Visualisations de l'usure d'une dent stellitée par microscopie confocale. Usure maximale du flanc porteur, située au centre de la zone bleutée : profondeur de 15 μm après un mouvement de 260 000 pas à cadence lente d'un cliquet revêtu de Stellite 6 contre la tige de commande cannelée en acier Z12C13, en eau primaire à 285 °C.

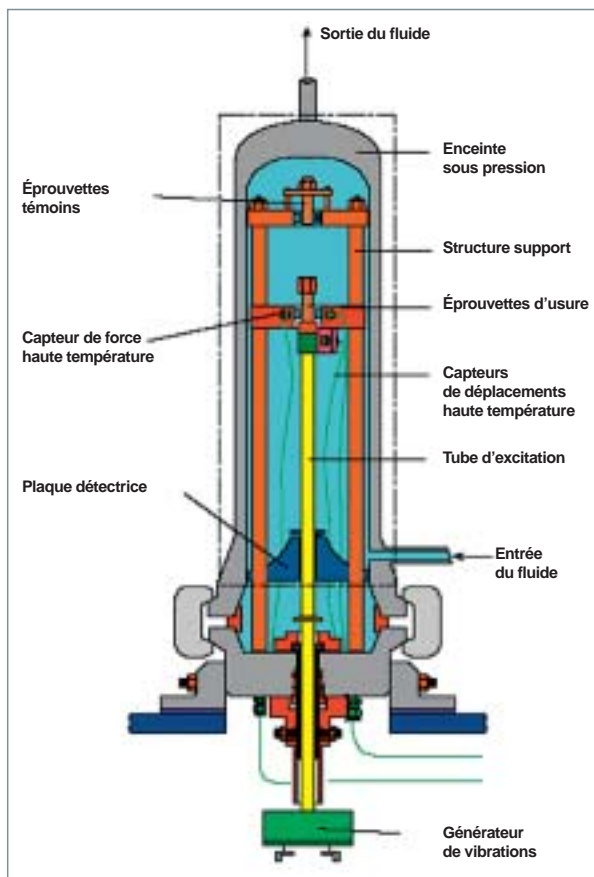


Fig. 88. Machine dite « AECL » utilisée au CEA pour l'étude de la tribocorrosion (machine conçue et commercialisée par AECL).

Concernant les gaines de combustibles en alliage de zirconium, la forme de la dégradation par tribocorrosion est différente car l'oxyde formé est pratiquement insoluble, mais il y a un effet – qui reste à comprendre – du milieu aqueux et de sa chimie. Des travaux sont en cours, en collaboration avec l'École Centrale de Paris, sur ce sujet.

En conclusion, la compréhension des phénomènes de corrosion-usure repose sur une approche couplée mécanique et corrosion. Les mécanismes de passivation des alliages étudiés jouent un rôle majeur, d'où l'influence de la chimie de la solution avec l'importance du pH et des espèces qui jouent sur le potentiel redox de la solution (oxygène et hydrogène). La sollicitation mécanique (fréquence, force appliquée, surface en frottement, ...) n'est pas moins importante. Une certaine robustesse est encore à construire pour fiabiliser la prévision de ces phénomènes.

► Références

- [1] A. VAN HERPEN, B. REYNIER and C. PHALIPPOU (2001), « *Effect of test duration on impact/sliding wear damage of 304L stainless steel at room temperature: metallurgical and micromechanical investigations* », *Wear* **249**, pp. 37-49.
- [2] L. BENEÀ, P. PONTIAUX, F. WENGER, J. GALLAND, D. HERTZ and J.-Y. MALO (2004), « *Tribocorrosion of stellite 6 in sulphuric acid medium : electrochemical behaviour and wear* », *Wear* **256**, pp. 948-953.
- [3] A. LINA, D. MOINEREAU, X. DELAUNE, C. PHALIPPOU, B. REYNIER and P. RIBERTY (2001), « *The influence of water flow on the impact/sliding wear and oxidation of PWR control rods specimens* », *Wear* **251**, pp. 839-852.
- [4] B. REYNIER, C. PHALIPPOU, P. RIBERTY and J. SORNIN (2005), « *Influence of a periodic latency time on the impact/sliding wear damage of two PWR control rods and guide cards specimens* », *Wear* **259**, pp. 1314-1323.
- [5] J. VALLORY (2004), « *Methodology of PWR fuel rod vibration and fretting evaluation in HERMES facilities* », International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Orlando, Florida, USA, September 2004, Paper 1091.
- [6] J. VALLORY and N. BAILLON (2006), « *Grid to rod fretting wear: new designs qualification method* », Colloque International Fontevraud VI, vol. 2, pp. 899-908.

Christian PHALIPPOU,

Département de modélisation des systèmes et des structures

La corrosion dans les réacteurs du futur

La sélection des concepts de réacteurs nucléaires de quatrième génération peut être résumée en cinq grands enjeux : l'économie, la sûreté, la gestion des déchets, la valorisation des ressources et la sécurité au sens large, incluant la lutte contre les risques de prolifération. Plusieurs options technologiques sont ouvertes ; un des éléments structurants essentiels est le choix du **caloporteur*** des réacteurs, qui impacte la conception globale du système, le choix des paramètres de fonctionnement, et notamment les températures et la pression, ainsi que par voie de conséquence, le choix des matériaux.

Six systèmes nucléaires ont été sélectionnés par le forum **Generation IV*** [1] :

- **GFR** (*Gas-Cooled Fast Reactor System*) : réacteur rapide refroidi au gaz, avec recyclage du combustible ;
- **SFR** (*Sodium-Cooled Fast Reactor System*) : réacteur rapide refroidi au sodium, avec recyclage du combustible ;
- **LFR** (*Lead-Cooled Fast Reactor System*) : réacteur rapide refroidi au plomb ou au plomb-bismuth, avec recyclage du combustible ;
- **VHTR** (*Very High Temperature Reactor System*) : réacteur à neutrons thermiques et à très haute température (1 000 °C) refroidi à l'hélium, dédié à la production d'hydrogène, et envisagé initialement sans recyclage du combustible ;
- **SCWR** (*Supercritical Water-Cooled Reactor System*) : réacteur refroidi à l'eau supercritique, à spectre neutronique thermique ou rapide, et recyclage du combustible ;
- **MSR** (*Molten Salt Reactor System*) : réacteur à neutrons thermiques à sels fondus, avec recyclage du combustible.

Ces systèmes visent avant tout la production d'électricité, mais certains ont également le potentiel de fournir de la chaleur à haute température pour des procédés industriels.

Dans ce chapitre, nous allons examiner les éléments majeurs relatifs aux interactions entre les matériaux de structure et le caloporteur.

La corrosion dans les réacteurs à gaz

La corrosion par les impuretés de l'hélium

L'hélium d'un réacteur rapide à gaz constitue un environnement original avec une pression partielle en oxygène très basse et une activité en carbone substantielle. Il y a alors compétition entre la croissance d'un oxyde superficiel protecteur, ce régime d'oxydation "passive" assurant l'intégrité de l'alliage sur le long terme, et des réactions de carburation ou de décarburation qui altèrent irréversiblement microstructure et propriétés. L'expérience acquise dans les années 70 et 80 avec des réacteurs expérimentaux refroidis à l'hélium (HTR pour *High Temperature Reactor*) indique que des traces de polluants tels H_2 , CO , CH_4 , H_2O contaminent le caloporteur. Bien qu'en infimes concentrations, de l'ordre de la ppm à quelques dizaines de ppm, ces gaz interagissent avec les matériaux métalliques à haute température.

L'expérience issue des études pour les HTR fournit un riche corpus de données tant théoriques que pratiques sur les phénomènes de corrosion en hélium impur. Toutefois, les connaissances essentielles manquent pour la sélection, et, *a fortiori*, la qualification, des matériaux pour les réacteurs à caloporteur gaz (RCG) de 4^e génération. En effet, au sein des systèmes innovants, les structures seront exposées à des températures sensiblement plus élevées que par le passé. De surcroît, les matériaux eux-mêmes pourraient être notablement différents de ceux des premiers HTR, principalement de l'alliage 800 et des alliages de nickel riches en chrome et renforcés par Co et / ou Mo (IN617, Hastelloy X...). Aujourd'hui d'autres nuances seraient *a priori* plus performantes à haute température, en particulier pour leur tenue optimisée au fluage : alliages de nickel riches en Cr renforcés en W – typiquement l'alliage 230 – matériaux revêtus de type substrat / couche de liaison / barrière thermique de zirconium yttrée, aciers ou alliages de nickel avec dispersion d'oxydes (ODS), alliages de molybdène ... Des études de corrosion sous des atmosphères représentatives et à des températures majorantes sont donc nécessaires pour connaître le comportement des nouveaux matériaux, sélectionner les matériaux compatibles avec l'environnement rencontrés dans les réacteurs à caloporteur gaz, prescrire les conditions de fonctionnement optimales avec les marges associées (température, pollution dans l'hélium) et, à terme, proposer des lois paramétrées de prédiction de durée de vie en service.

Processus de corrosion des alliages de nickel

Pour décrire la réactivité des alliages de nickel et, plus particulièrement, de l'alliage IN617, les recherches se focalisent sur les réactions du chrome et du carbone, à l'exclusion des autres éléments de l'alliage : oxydation du Cr par l'eau, oxydation du C par l'eau, réaction du Cr avec le méthane ou avec le monoxyde de carbone. Considérant la forte dilution des impuretés dans l'hélium et les temps de séjour très courts à chaud, la phase gazeuse n'atteint pas un équilibre. En outre, au-delà d'une certaine température, le carbone du matériau – sous forme dissoute ou incorporé au sein de carbures métalliques – réagit avec l'oxyde de surface produisant un dégagement de CO. La couche superficielle est endommagée, ce qui annihile toute possibilité de passivité. Des approches ont été développées pour relier la physico-chimie des réactions à l'interface alliage IN617/gaz, en fonction des teneurs relatives en gaz oxydants et en espèces carbonées. La figure 89 reproduit, par exemple, le diagramme de stabilité du chrome proposé par Quadackers [2] et illustre les différents modes de corrosion de l'alliage IN617 – simplifié en système Ni-Cr-C avec une activité en Cr de 0,6 – à 950 °C en fonction des potentiels d'oxygène et de carbone de l'atmosphère.

La difficulté de cette représentation réside dans l'estimation du potentiel d'oxygène et de l'activité en carbone spécifiques du milieu ; en effet, la phase gazeuse étant hors équilibre, ces grandeurs doivent être évaluées par un couplage de considérations sur la thermodynamique et sur la cinétique des réactions de surface.

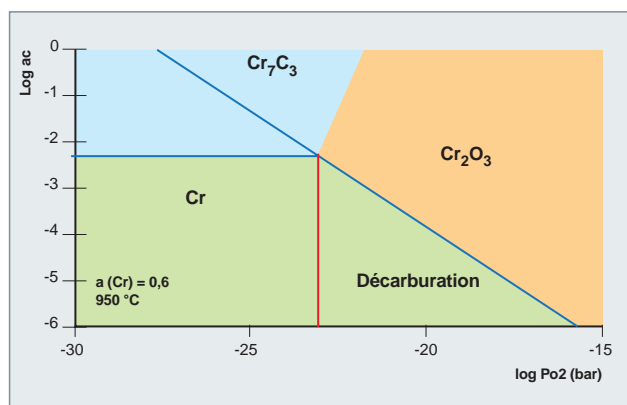


Fig. 89. Diagramme de stabilité du chrome à 950 °C, avec une activité du chrome $a(Cr) = 0,6$, en fonction de la pression d'oxygène et de l'activité du carbone [1].

D'autres campagnes de tests, adoptant une démarche plus technologique, se sont attachées à décrire la microstructure d'alliages de nickel exposés à l'atmosphère d'hélium des réacteurs à caloporteur gaz et à identifier les conséquences de la corrosion sur leurs propriétés mécaniques. Différentes morphologies sont typiques : l'oxydation « passive », avec une évolution très lente de la microstructure, la précipitation de carbures grossiers ou carburation qui provoque une fragilisation à l'ambiante, la dissolution des carbures métalliques ou décarburation qui peut conduire à une perte de tenue au fluage ; à ces processus, s'ajoutent des cas d'oxydation "active" : oxydation interne, évaporation des oxydes superficiels, écaillage des couches...

En pratique, le seul comportement susceptible de garantir une utilisation dans la durée des matériaux de structure est l'oxydation « passive » à l'exclusion de toute incursion dans le domaine de la "carburation" ou de la "décarburation". Il est toutefois à noter que des changements de mécanismes de corrosion (phénomènes de « *switch-over* ») ont été observés sur le long terme.

Dispositifs expérimentaux : CORALLINE et CORINTH

La grande sensibilité du mode de corrosion aux paramètres opératoires a conduit à une dispersion importante des résultats publiés par le passé. Il nous est donc apparu indispensable de garantir les conditions d'atmosphère, au cours des essais d'exposition au laboratoire, ce qui implique la conception de dispositifs dédiés ainsi que des protocoles rigoureux de manipulations. Le point critique est d'ajuster et de mesurer des teneurs en vapeur d'eau de l'ordre de 0,5 à quelques ppm. Dans un premier temps, nous avons adapté l'installation CORALLINE pour exposer jusqu'à 1 050 °C de petits coupons sous un flux d'hélium. Les sections de test sont en quartz, matériau inerte vis-à-vis du milieu, et une attention particulière a été portée à l'étanchéité des circuits et composants. Le mélange de gaz est approvisionné directement en bouteilles à la composition voulue. Les concentrations dans l'hélium sont analysées en entrée et en sortie des deux sections de tests, à l'aide de deux hygromètres, l'un à sonde capacitive (précision du point de rosée, ± 3 °C), l'autre à sonde à miroir refroidi (précision du PR, $\pm 0,3$ °C), couplés à un chromatographe en phase gazeuse (précision pour les gaz permanents, 0,2 ppm). Le dispositif CORALLINE s'avère étanche et performant pour contrôler les concentrations, même faibles, en gaz permanents, jusqu'à au moins 1 015 °C sur plusieurs centaines d'heures. Cependant par sa conception, on ne peut pas ajuster l'humidité qui, d'un essai à l'autre, s'échelonne dans la plage 0,5-4 ppm, environ. Pour s'affranchir des limites de CORALLINE, une version améliorée, l'installation CORINTH, a été mise en service récemment (fig. 90). Les perfectionnements consistent surtout en la fabrication à la demande des mélanges de gaz, en un contrôle et une mesure encore plus précise des teneurs en vapeur d'eau, en la capacité d'exposer

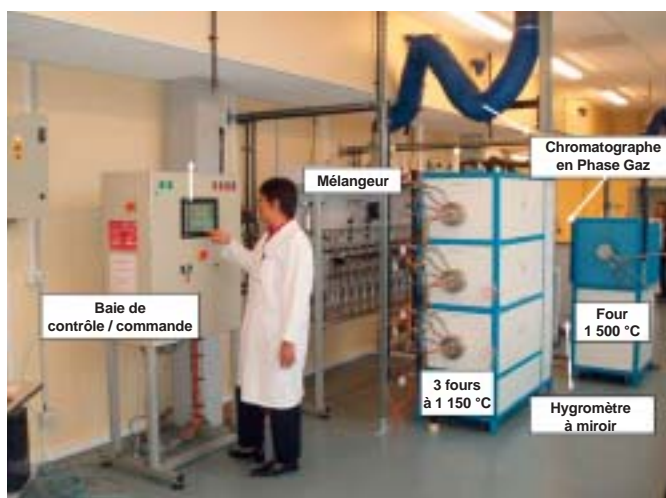


Fig. 90. Vue de l'installation CORINTH d'étude de la corrosion à haute température en hélium avec des teneurs en impuretés contrôlées.

davantage d'échantillons simultanément (quatre grandes sections d'essais) à des températures plus élevées (1 150 °C et 1 550 °C) et à des temps plus longs.

Quelques résultats

Dans CORALLINE et CORINTH, un programme de comparaison (« *screening* ») des alliages candidats pour les applications (réacteurs à caloporteur gaz) à haute température a été conduit. Les essais de corrosion sont réalisés en atmosphères représentatives du caloporteur, en majorité à 950 °C. Les tests ont été menés en ambiance « légèrement oxydante » (He+200 ppm H₂, 50 ppm CO, 20 ppm CH₄, ~ 2 ppm H₂O), seul domaine d'utilisation prolongé des alliages et qui, de fait, correspondra aux conditions nominales de fonctionnement du RCG. Ces essais ont montré que l'oxydation "passive" conduit à 950 °C à la formation d'oxydes superficiels et à de l'oxydation interne. Sous la surface, se forme souvent une zone décarburee dont la profondeur peut être reliée à la composition et à l'épaisseur des oxydes externes. La figure 91 illustre la morphologie typique d'un alliage de Ni riche en Cr après exposition dans CORALLINE. L'épaisseur, la compacité et la composition de la couche externe dépendent largement des teneurs de l'alliage en éléments ayant une forte affinité pour l'oxygène: Al, Si, Ti, Cr, Mn... Par exemple, le titane, à des teneurs de quelques pour mille massiques, s'incorpore à la chromine pour former des oxydes mixtes et provoque une augmentation de la vitesse d'oxydation. En outre, l'aluminium exacerbe la propension à l'oxydation interne.

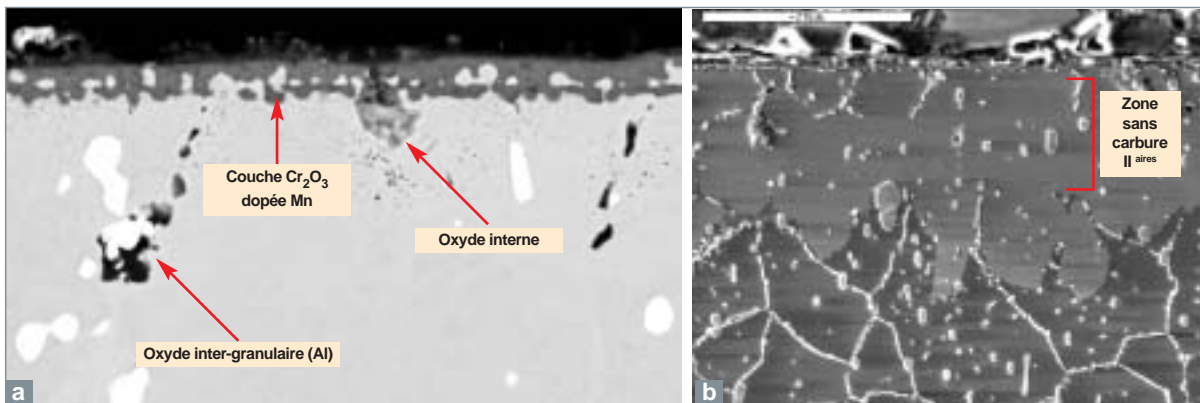


Fig. 91. Images au microscope électronique à balayage d'une coupe de la surface d'un échantillon en Haynes 230 exposé dans CORALLINE 813 heures sous He légèrement oxydant à 950°C ; a) contraste en électrons rétrodiffusés ; b) contraste en électrons secondaires après attaque électrochimique.

Ces premiers essais ont permis de classer les alliages en fonction de leur tenue à la corrosion en hélium RCG « faiblement oxydant » à 950 °C. La figure 92 regroupe, pour une même durée d'exposition, les mesures d'épaisseur de couche d'oxyde, profondeur d'oxydation interne et profondeur dépourvue de carbures secondaires sur plusieurs nuances.

Par ordre de résistance croissante à l'oxydation, nous trouvons : 800H<IN617<Haynes230<Hastelloy X. Le Microfer 6025 ne peut pas être comparé aux autres car, au départ, un film superficiel d'alumine se forme et, ensuite, le mécanisme d'oxydation change avec la croissance rapide de nodules riches en Cr. En outre deux matériaux ODS, le PM2000 aluminiformeur et le PM1000 chromiformeur ont présenté des vitesses d'endommagement inférieures à celles de l'Hastelloy X. Ces bonnes propriétés sont attribuées à l'effet positif des dispersoïdes d'yttrine sur la formation et la qualité

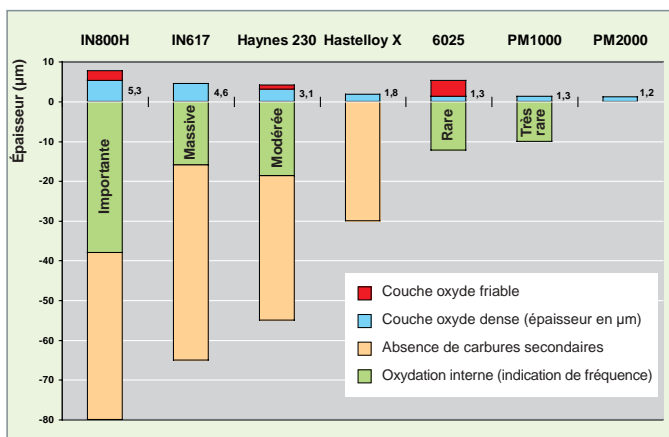


Fig. 92. Caractéristiques morphologiques d'échantillons exposés dans CORALLINE pendant 813 h ou 1 027 h (PM1000 et PM2000) sous He légèrement oxydant à 950 °C.

des couches d'oxydes superficielles. Le classement précédent doit aussi s'apprécier au regard de l'étendue du domaine d'oxydation passive de chaque nuance. En effet, outre une tenue satisfaisante à l'oxydation à faible pression partielle d'oxygène (P_{O_2}), nous cherchons aussi un alliage susceptible de s'oxyder dans de larges conditions de fonctionnement, apte à résister à des incursions en ambiances carburantes ou décarburantes, sans risque de changement de mécanisme de corrosion.

Par ailleurs, un autre volet d'études est consacré à l'étude fine des interactions entre les impuretés de l'hélium et l'**alliage Haynes 230*** entre 850 et 1 000 °C environ. Le but est d'apprécier la validité, pour cette nuance, des modèles développés pour l'IN617 et de donner des recommandations sur les conditions d'utilisation au sein d'un RCG.

La figure 93 donne à la fois le programme de température et les analyses de teneurs en CO en sortie de section de deux essais assez courts sous hélium (He +200 ppm H_2 , 50 ppm CO , 20 ppm CH_4 , ~ 2 ppm H_2O).

Dans les deux essais, un premier pic de consommation de CO est observé lors de la montée en température vers 900 °C. Ce pic correspond à l'oxydation de l'alliage par CO. Si l'exposition se poursuit, un plateau apparaît, puis nous constatons une production de CO vers 965 °C (T_A). Ce dégagement se réduit ensuite progressivement. La figure 93 est à mettre en regard de la figure 94 qui présente la surface des échantillons.

Des analyses par microsonde et observations au MEB-FEG ont identifié une couche d'oxyde, d'épaisseur moyenne de 0,7 µm environ, de type spinelle ($(Cr, Mn)_3O_4$), en surface de l'échantillon oxydé jusqu'à 900 °C, tandis qu'après traitement à 980 °C, l'oxyde en surface est seulement épais de 0,25 µm et, s'il contient toujours Mn et Al, est très appauvri en Cr. Nous avons donc mis en évidence qu'à l'instar de l'alliage IN617 sous certaines atmosphères d'hélium typiques des réacteurs à caloporteur gaz, l'**alliage Haynes 230*** présente soit une oxydation « passive » à $T < T_A$, soit subit une destruction de la couche d'oxyde au-dessus de la température critique T_A . Dans

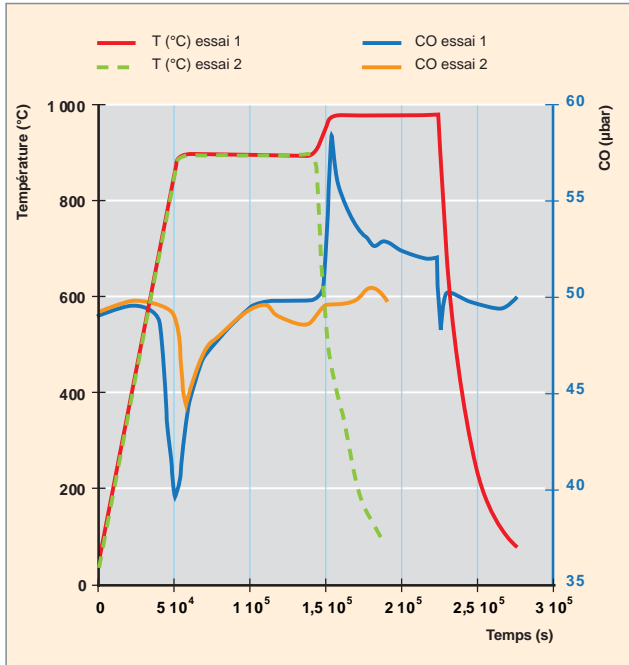


Fig. 93. Programme de température et analyses de la concentration en CO en sortie de section d'essai, en fonction du temps, lors de l'exposition d'échantillons en alliage Haynes 230* dans la boucle d'essais CORALLINE. Mise en évidence des zones de carburation et de décarburation de l'alliage. Entre les deux, nous n'observons pas de corrosion.

notre cas (avec 50 ppm de CO), la valeur critique est de 965 °C. En outre, cette réaction entre oxyde et carbone du matériau est sélective : seuls les oxydes riches en Cr semblent réagir. Certains auteurs lui ont donné le nom de « réaction de microclimat » [2-5]. Ce travail se poursuit avec des essais sous d'autres compositions d'hélium RCG, en mettant en œuvre des techniques de caractérisation poussées des couches d'oxyde de surface.

Apport de la modélisation à la compréhension du rôle des impuretés

Pour expliquer la destruction de la couche d'oxyde au-dessus d'une température critique T_A , il a été proposé que le carbone en solution dans l'alliage C_{sol} soit capable de réduire l'oxyde selon le processus global :



La réaction (1) laisse l'alliage sans protection : il va alors échanger du carbone avec l'atmosphère et, rapidement, se décarburer avec des conséquences majeures sur les propriétés mécaniques.

L'objectif des derniers travaux [6-8] a été d'identifier et de modéliser les étapes du phénomène de croissance puis de destruction de l'oxyde pour un alliage à base Ni Haynes 230®. Les conclusions de l'étude dégagent des spécifications sur les conditions d'environnement optimales dans l'enceinte du circuit primaire du VHTR – en termes de température et de chimie de l'hélium.

Démarche et travail expérimental

Les températures critiques de réaction T_A ont été déterminées dans des atmosphères d'hélium typiques du VHTR à différentes pressions partielles de CO pour l'alliage Haynes 230 et pour des alliages modèles Ni-Cr-W-C. Le tableau 2 donne la composition chimique des alliages testés.

Les essais ont été réalisés dans l'installation dédiée CORALLINE, constituée d'une alimentation en hélium impur, de fours haute température et d'analyseurs de gaz.

Le protocole de mesure de T_A consiste à exposer des échantillons à un mélange gazeux donné à 900 °C pendant 25 heures environ, puis à élever progressivement la température (p. ex., à 1 °C/min). L'analyse de l'hélium en sortie de four par

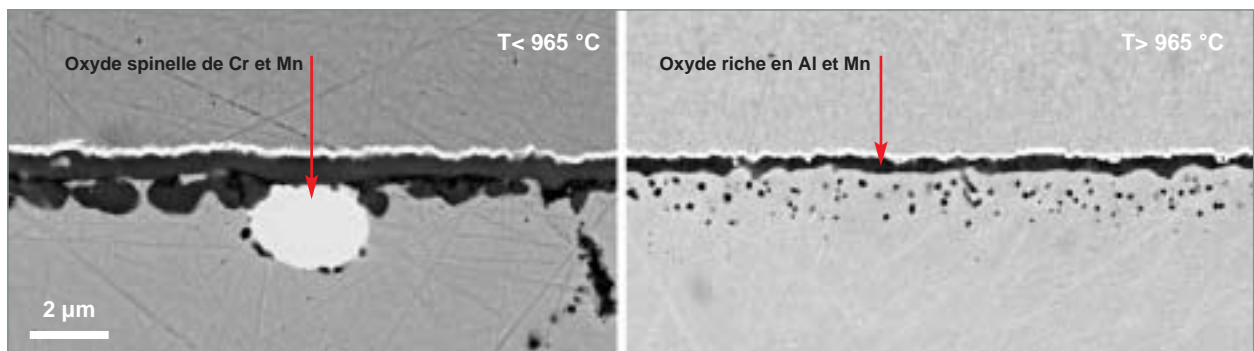


Fig. 94. Images au MEB-FEG en contraste d'électrons rétrodiffusés d'une coupe de la surface d'échantillons en alliage Haynes 230 exposés dans l'installation CORALLINE sous He légèrement oxydant jusqu'à 900 °C (maintien 20 heures) et jusqu'à 980 °C (maintien 25 heures).

Tableau 2.

Composition chimique des alliages testés en % massique.														
Alliage	Ni	C	Cr	W	Mo	Fe	Mn	Al	Si	Co	Ti	Cu	La	S
Haynes 230®	base	0,105	22,0	14,7	1,3	1,3	0,5	0,4	0,4	0,2	0,1	0,02	0,005	0,002
Ni22CrWC	base	0,103	22	14								<0,001	<0,001	<0,001
Ni18CrWC	base	0,103	18	14										<0,001

chromatographie en phase gazeuse montre une élévation marquée de pression partielle de monoxyde de carbone qui signe le début de la réaction (1) et, par conséquent, la température T_A de début de la réaction (1).

L'évolution $T_A = f(P_{CO})$ pour les différents alliages est montrée sur la figure 95 : pour un alliage donné, plus la pression partielle en CO est importante, plus T_A est élevée. Les mesures sur les alliages modèles indiquent aussi que T_A est décalée vers les plus basses températures quand la teneur en chrome diminue.

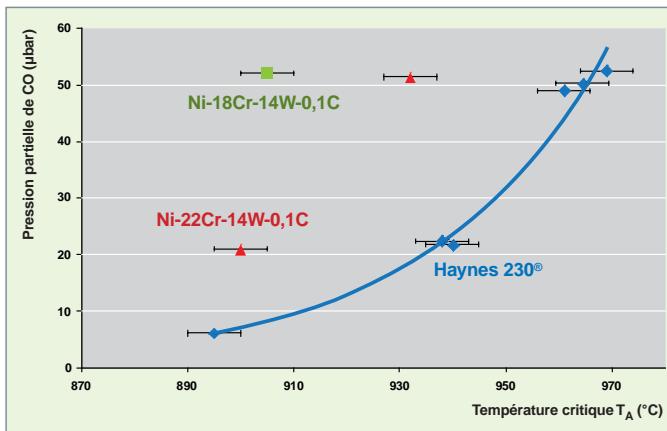
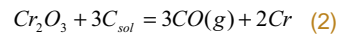


Fig. 95. Évolution de la température critique T_A , en fonction de la pression partielle en CO dans l'hélium sur les différents alliages à base Ni riches en Cr.

Un schéma réactionnel a été suggéré pour la réaction (1) : T_A correspond à la température à partir de laquelle la force motrice pour réaliser la réaction



est suffisante. Dans la réaction (2), C_{sol} correspond au carbone en solution dans l'alliage, et nous posons l'hypothèse qu'un équilibre est établi entre C_{sol} , les carbures stables à haute température – de type $M_{23}C_6$, très riches en Cr d'après des études par diffraction en microscopie électronique à transmission réalisées au CIRIMAT et au CEA de Grenoble – et le chrome au sein de l'alliage, y compris sous la couche d'oxyde (zone appauvrie en Cr). Le chrome formé par la réaction (2) est supposé pur dans sa phase (son activité est égale à 1), c'est-à-dire que nous négligeons l'effet de sa dilution ultérieure dans la matrice. Néanmoins, très rapidement, le chrome et les éléments d'alliages interdiffusent, ce qui explique que nous ne puissions détecter de chrome à la surface de l'alliage.

La figure 96 présente schématiquement la démarche développée pour établir le lien théorique entre T_A et P_{CO} . Elle associe une approche thermodynamique considérant la réaction (2) et l'équilibre C_{sol} / carbures / chrome dans l'alliage (utilisation des logiciels HSC® et ThermoCalc®) à des analyses fines de la teneur locale en Cr à l'interface alliage / oxyde (par EDS-MET). L'étape 2 de la figure 96 requiert un coefficient d'activité du Cr dans les alliages testés. Il a été déterminé expérimentalement dans les différents alliages par le département de physico-chimie, au moyen de cellules de Knudsen multiples associées à un spectromètre de masse à haute température (SMHT).

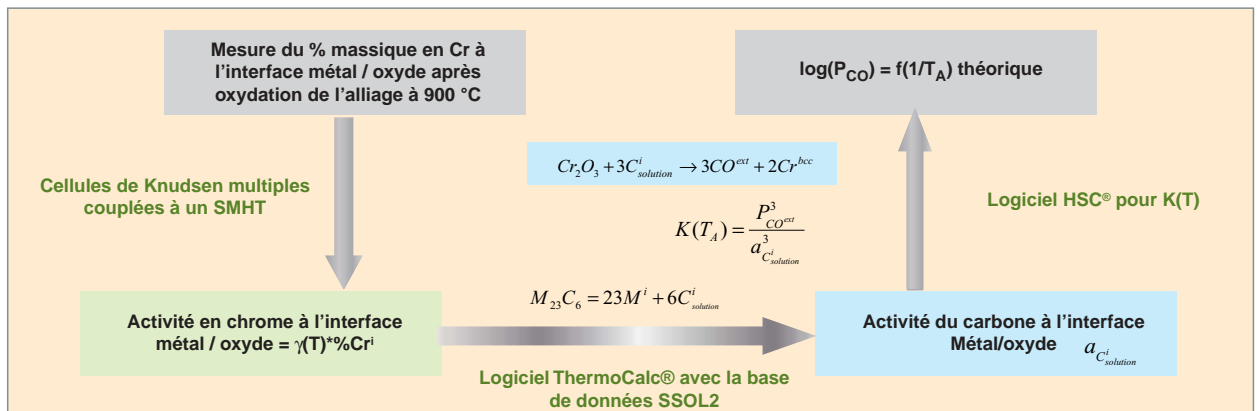


Fig. 96. Schéma de la démarche adoptée pour connaître l'évolution théorique de T_A en fonction de P_{CO} .

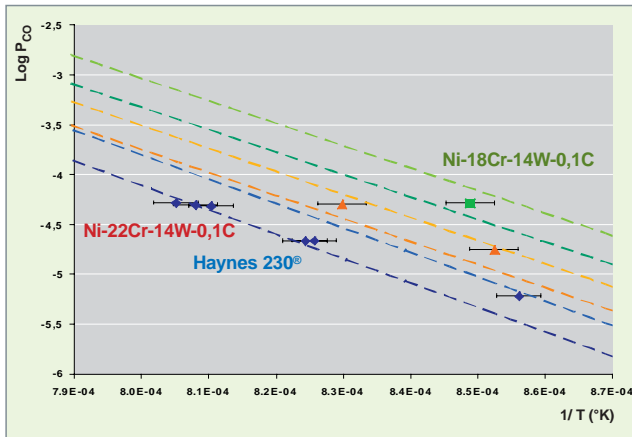


Fig. 97. Comparaison entre $\text{Log}(P(\text{CO}))=f(1/T_A)$ théorique (lignes pointillées) et expérimentale pour l'alliage Haynes 230* et les alliages modèles.

Les résultats théoriques et expérimentaux sont présentés sur la figure 97, les valeurs théoriques sont encadrées par une bande en pointillés qui prend en compte les incertitudes expérimentales. Pour la nuance industrielle et deux alliages modèles, les températures expérimentales T_A sont en très bon accord avec les prédictions théoriques découlant de la figure 96.

Nous avons constaté que la couche d'oxyde qui se forme en surface des alliages base nickel riches en chrome à haute température dans l'atmosphère d'hélium impur des VHTR n'était plus stable au-dessus d'une température critique T_A . En outre, nous avons montré que cette température de destruction de l'oxyde dépendait de la pression en monoxyde de carbone et de la teneur en chrome dans l'alliage. Il a été proposé qu'aux premiers instants de réaction, le système thermodynamique pertinent soit la réduction de la chromine par le carbone en solution dans l'alliage à l'interface alliage / oxyde. Le modèle développé se fonde sur une étude thermodynamique couplée à des analyses fines de la chimie et de la microstructure interfaciale locale. Nous observons un excellent accord entre prévisions théoriques et mesures directes expérimentales de T_A .

La pression partielle en monoxyde de carbone $P(\text{CO})$ dans l'atmosphère du VHTR va donc déterminer la gamme de température pour laquelle la chromine est stable, et donc la protection de l'alliage de structure possible. Un contrôle de la chimie du caloporteur hélium permettrait de s'affranchir de la réaction (1) : il faut maintenir la pression partielle en monoxyde de carbone au-dessus d'un seuil critique à établir en fonction des données des figures 95 et 97 (en considérant évidemment des marges).

La tenue à l'oxydation du carbure de silicium

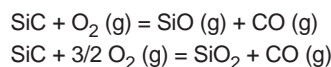
Le carbure de silicium (SiC), et plus particulièrement les composites à matrice céramique SiC/SiCf , sont envisagés comme matériaux de gainage des combustibles des réacteurs à caloporteur gaz, en raison de leur stabilité à hautes températures, leur conductivité thermique élevée et la stabilité de leurs propriétés sous irradiation neutronique.

En réacteur, le matériau de gainage va se trouver dans l'environnement du gaz caloporteur hélium sous une pression totale de plusieurs MPa. La détermination du comportement à l'oxydation d'éléments SiC (monolithe et composite) par les impuretés oxydantes présentes sous de faibles pressions partielles dans l'hélium dans les conditions de fonctionnement nominal (entre 1 100 et 1 500 K) participe à la définition du taux d'impuretés acceptable dans le caloporteur. Par ailleurs, des études à plus hautes températures et sous différentes atmosphères sont nécessaires pour évaluer le comportement de la gaine, en cas d'accident ($>1\ 600$ jusqu'à $2\ 300$ K), et participer à l'évaluation des scénarios d'accident.

L'oxydation de SiC

La principale particularité du SiC réside dans ses deux régimes d'oxydation distincts, fonctions de la pression partielle d'espèce oxydante. Ainsi, si celle-ci est présente en quantité suffisante, l'oxydation du SiC est dite « passive », et une couche protectrice, dense et homogène de silice (SiO_2) est formée à la surface du matériau, limitant, de ce fait, son oxydation ultérieure. Au contraire, si la pression partielle d'espèce oxydante est trop faible, l'oxydation du carbure de silicium est alors active, et c'est majoritairement un oxyde gazeux, SiO , qui est formé. Dans ce cas, le carbure de silicium n'est pas protégé de l'environnement oxydant, et sa dégradation progressive se traduit pas une perte de masse significative au cours du temps [9, 10].

L'oxygène est la principale espèce oxydante, et les deux régimes d'oxydation, active et passive, se traduisent respectivement par les deux réactions chimiques suivantes :



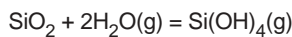
Dans les deux cas, la cinétique d'oxydation est représentative du régime d'oxydation. Lorsque les produits de la réaction sont gazeux, l'oxygène réagit directement avec le carbure de silicium, et la cinétique est linéaire. En revanche, s'il y a formation de silice, la cinétique d'oxydation devient parabolique. Cela s'explique par le fait que l'oxygène doit diffuser au travers de la couche d'oxyde afin de réagir avec le carbure de silicium à l'interface substrat / oxyde, et, de la même façon, les produits gazeux de la réaction (ici CO) doivent diffuser au travers de la silice pour ressortir du matériau. La cinétique ralentit donc, à mesure que la couche d'oxyde croît.

Par ailleurs, pour les deux régimes, la cinétique est fonction de la pression partielle d'oxygène, confirmant que la diffusion de l'espèce oxydante est le facteur limitant de la réaction [11]. Cependant, outre la pression partielle en oxygène, la nature de l'espèce oxydante, la pression et la température sont des paramètres qui influent sur le comportement du matériau lors de son oxydation.

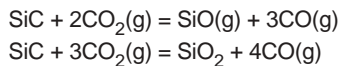
Expérimentalement, il est prouvé que la vapeur d'eau amplifie le phénomène d'oxydation du carbure de silicium [12-15]. Ainsi, dans une atmosphère constituée pour moitié d'oxygène et pour moitié de vapeur d'eau, pour des températures comprises entre 1 470 et 1 670 K, cette dernière se révèle être la première espèce oxydante suivant la réaction :



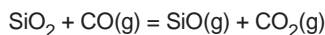
Une autre conséquence de la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère est la volatilisation possible de la silice selon la réaction [16] :



Les réactions possibles entre le dioxyde de carbone et le carbure de silicium sont les suivantes, respectivement selon que l'oxydation est active ou passive :



Les résultats expérimentaux montrent un comportement caractéristique du milieu d'oxydation. Contrairement à l'oxydation sous air, pour laquelle, lorsque le régime est passif, il y a toujours formation d'une couche homogène et protectrice de silice, on note fréquemment la présence de sphères de silice à la surface du matériau pour de faibles pressions de CO_2 , conséquences de la réduction de l'oxyde par le monoxyde de carbone [17, 18]. Il n'y a donc pas de film uniforme et passivant sur le carbure de silicium et la silice formée peut réagir selon :



Du point de vue de la cinétique d'oxydation, alors que l'on note une allure linéaire puis parabolique pour l'oxydation passive sous oxygène, une allure exclusivement parabolique est toujours observée sous dioxyde de carbone.

Cas des réacteurs à caloporteur He

L'hélium en tant que tel n'interagit pas chimiquement avec le carbure de silicium. Cependant, il semble pratiquement et thermodynamiquement impossible d'éliminer la totalité des impuretés contenues dans le caloporteur. Ces résidus peuvent constituer des espèces oxydantes telles que l'oxygène ou la vapeur d'eau, dans des quantités pouvant aller jusqu'à

1 000 ppm. Cela représente des pressions partielles relativement faibles, favorisant ainsi une oxydation active du matériau [19]. En outre, la présence d'impuretés polluantes provenant des autres matériaux du circuit de gaz ne peut être exclue.

Une manière d'aborder le problème de la stabilité du carbure de silicium sous hélium contenant une faible concentration d'impuretés est la détermination d'une température critique de passivation et d'une température critique de décomposition de la silice.

Ainsi, la résistance à l'oxydation du SiC n'est effective que si la proportion d'espèce oxydante est présente en quantité suffisante, permettant ainsi une passivation du carbure de silicium par la formation d'une couche dense et homogène de silice. Dans le cas contraire, l'oxydation est active, et les produits de la réaction, gazeux, ne protègent pas le matériau, ou bien la couche d'oxyde formée n'est pas uniforme et n'agit donc pas comme une barrière contre l'oxydation.

La littérature ne renseigne pas sur le comportement de SiC dans les conditions nominales de fonctionnement du réacteur à caloporteur gaz : une pression d'hélium de 7 MPa, une pression partielle d'oxydant faible, voire très faible, une température autour de 1 500 K, et en situations incidentelles ou accidentelles avec une élévation de la température jusqu'à 2 300 K, avec ou sans intrusion d'atmosphères différentes, oxydantes ou non.

En conséquence, des études ont été réalisées, couplant simulation numérique et essais à haute température, afin de définir le comportement de SiC dans différentes conditions environnementales.

Démarche d'investigation

Le comportement de la gaine céramique est évalué dans des conditions normales, incidentelles et accidentelles de fonctionnement du réacteur. Les essais d'oxydation sont conduits sous hélium avec différentes pressions totales (0,1 puis 0,3 et 7 MPa) et partielles d'oxygène et de vapeur d'eau. L'approche s'appuie sur les étapes suivantes :

- une approche thermodynamique de ce système qui utilise le code de simulation numérique GEMINI 1 et qui vise à définir les domaines de stabilité en température et en pression des produits d'oxydation ;
- une étude expérimentale de la tenue à l'oxydation de la gaine céramique qui a nécessité d'avoir recours aux moyens d'essai solaires du laboratoire PROMES-CNRS d'Odeillo et à des techniques d'analyses thermogravimétriques (laboratoire SPCTS-Université de Limoges). Cette étude doit définir le rôle des principaux paramètres de fonctionnement du réacteur : pression partielle d'oxygène et / ou de vapeur d'eau, pression totale, cycle thermique (tem-

pérature de maintien, vitesse de montée en température) et, les caractéristiques microstructurales du matériau de gaine (composition chimique du joint de grain, taille moyenne de grains...) sur la cinétique d'oxydation du carbure de silicium. Ce premier travail est mené sur des monolithes qui permettent d'établir plus facilement une corrélation entre la tenue à l'oxydation, les conditions de l'essai et les propriétés physico-chimiques du matériau céramique ;

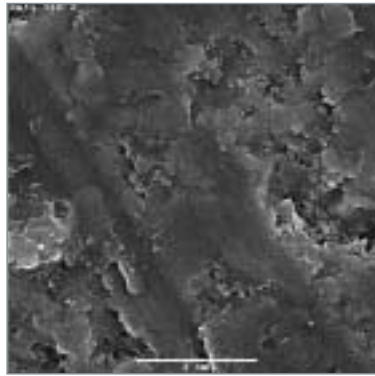


Fig. 98. Micrographie MEB d'un échantillon de bêta-SiC traité à 1 380°C sous une pression partielle en oxygène de 2 Pa, montrant une oxydation passive.

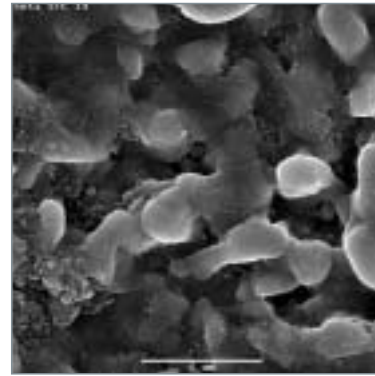


Fig. 99. Micrographie MEB d'un échantillon de bêta-SiC traité à 1 900°C sous une pression partielle en oxygène de 2 Pa, montrant une oxydation active.

c. une troisième partie s'attache à interpréter le comportement à l'oxydation des céramiques composites SiCf / SiCm dans des conditions expérimentales identiques à celles décrites au préalable. L'expérience acquise à la suite des travaux conduits sur les monolithes de SiC (partie b) permet de simplifier l'analyse des propriétés d'usage des composites en donnant accès à la tenue à l'oxydation de la matrice en carbure de silicium. Toutefois, la tenue à l'oxydation de ces matériaux composites, dont l'architecture et la composition sont très complexes, sera étudiée en mettant l'accent sur le rôle de l'interphase, plus largement des phases secondaires et des microporosités ou microfissures.

L'évaluation des performances physico-chimiques à haute température, sous différentes pressions partielles d'oxygène des céramiques à base de SiC, devrait permettre de guider la R&D sur l'élaboration de nouveaux matériaux composites et la définition des scénarios de fonctionnement du réacteur.

Simulation numérique

Les résultats des calculs thermodynamiques ont permis de montrer que la température de transition entre oxydation passive et active est reliée à la pression partielle en oxygène par une loi d'Arrhenius, avec une énergie d'activation d'environ 360 kJ.mol⁻¹. Les résultats des calculs effectués avec le code Gemini sont en adéquation avec ceux obtenus par le modèle de Wagner, modifié sous hélium [20], et sous air [10].

Les calculs montrent également qu'à pression partielle en oxygène identique, l'influence de la pression totale est négligeable quand elle passe de 0,1 à 7 MPa (pression de fonctionnement nominal).

Étude expérimentale

L'objectif de l'étude est de distinguer les différents facteurs qui régissent l'oxydation du SiC : nature de l'espèce oxydante, pression, température et mode d'élaboration du SiC.

Les essais réalisés sur le dispositif MESOX au four solaire d'Odeillo (PROMES) et par thermogravimétrie au SPCTS de Limoges ont confirmé les données de la littérature et les tendances dégagées par la simulation numérique. Il a également été possible d'évaluer l'effet du procédé d'élaboration en comparant la tenue à l'oxydation de trois nuances de carbure de silicium, qui diffèrent par leur microstructure et leur composition chimique.

À basses températures (1 000-1 200 °C), l'oxydation est faible et conduit à la formation de silice (oxydation passive), quelles que soient la pression partielle en oxygène et la nuance de SiC.

Entre 1 300 et 1 550 °C, l'effet de la teneur en oxygène est mis en évidence. En effet, nous observons une transition oxydation passive / oxydation active en fonction de la pression partielle en oxygène, mais également en fonction des échantillons : les premiers résultats indiquent une température de transition oxydation passive / oxydation active entre 1 340-1 700 °C pour α -SiC, alors qu'elle se situe entre 1 270 et 1 380 °C pour β -SiC. Les figures 98 et 99 présentent la différence d'aspect de surface (observé au MEB) entre deux échantillons β -SiC traités sous 2 Pa de pression partielle en oxygène. À 1 380 °C (fig. 98), la surface est peu modifiée (aspect lisse), et est caractéristique d'une oxydation passive, ce que confirment les analyses XPS (signal du SiO₂), alors qu'à 1 900 °C (fig. 99), la surface présente de fortes modifications, avec une attaque des joints de grains, voire une disparition de certains grains ; l'oxydation, dans ces conditions, est active, avec formation de SiO(g) et consommation de SiC.

Le rôle protecteur de la couche de silice est clairement mis en évidence lors des essais de cyclage à 1 550 °C (traitement à 1 550 °C-10 heures après un maintien 10 heures à 1 200 °C), puisqu'on observe une diminution de la dégradation de SiC, même en conditions très faiblement oxydantes, par rapport au traitement direct à 1 550 °C.

On note également l'effet des impuretés métalliques contenues dans un des échantillons α -SiC qui semblent stabiliser la couche de silice formée à 1 200 °C et assurent ainsi un rôle protecteur lors des traitements à 1 550 °C, même en conditions d'oxydation active.

À plus hautes températures (1 700 °C), l'oxydation est clairement active, quelles que soient la teneur en oxygène et les nuances de SiC. On note également une dégradation plus importante de α -SiC par rapport à β -SiC : pour une température d'environ 1 730 °C, sous atmosphère oxydante (1 mbar d'O₂), la perte de masse de α -SiC est deux fois plus importante que celle de β -SiC, et quatre fois plus en atmosphère très faiblement oxydante (2.10⁻³ mbar).

De ces premiers résultats, il ressort qu'au-delà de la température et de la pression partielle en oxygène, la composition du SiC (résidus de réaction tels que carbone ou silicium, ou impuretés), en modifiant les cinétiques de diffusion de l'oxygène, joue un rôle très important sur la tenue à l'oxydation [21].

On peut donc conclure que la présence d'impuretés métalliques semble être un atout pour préserver le SiC des conditions d'oxydation active. Afin de préciser le rôle de ces éléments, des essais complémentaires sont réalisés sur des échantillons contenant des quantités variables d'impuretés métalliques [22].

Des études cinétiques sur des durées de traitement thermique plus longues sont conduites par analyse thermogravimétrique, afin de définir des lois de comportement susceptibles d'être utilisés dans les différents scénarios de fonctionnement. Des tests d'oxydation analogues seront réalisés sur les composites à matrice céramique SiC / SiCf.

La corrosion du graphite et des composites Carbone-Carbone

Le graphite est une forme **allotropique*** du carbone, dans laquelle les atomes de carbone sont disposés en couches d'hexagones parallèles. Le graphite possède un point de fusion / sublimation élevé, une conductivité thermique élevée, une bonne stabilité mécanique jusqu'aux hautes températures et un faible numéro atomique.

Il est utilisé dans certaines filières comme modérateur neutronique, associé à différents caloporteurs : le dioxyde de carbone dans les filières Uranium naturel graphite gaz (UNGG) ou dans la filière *Advanced Gas cooled Reactor* (AGR), l'eau dans la filière soviétique de type RBMK, ou encore l'hélium dans les filières Réacteurs à Haute Température (HTR) ou à Très Haute Température (VHTR – Réacteur retenu parmi les six concept de l'initiative **Generation IV***). Dans le cas des réacteurs refroidis par de l'hélium (HTR et VHTR), le graphite est également utilisé comme élément de structure du cœur,

c'est-à-dire pour les « assemblages » de combustible (blocs prismatiques ou boulets), ainsi que pour les réflecteurs et pour la structure de support du cœur. Dans les réacteurs refroidis à l'hélium, le graphite joue, enfin, le rôle de barrière thermique.

Le graphite possède une résistance limitée à l'oxydation à haute température. Il est donc particulièrement important de garantir sa bonne tenue, à la fois en fonctionnement normal, c'est-à-dire dans un hélium contenant de faibles concentrations d'espèces oxydantes, et en situation accidentelle, notamment en cas d'entrée d'air dans le circuit primaire, par suite d'une rupture du confinement.

L'oxydation du graphite par l'air

La réaction du carbone avec l'oxygène a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Ainsi, selon DUVAL, en 1960 [23] : « Il n'existe pas, en effet, de réaction chimique qui ait suscité autant de travaux sans aboutir à des conclusions définitives sur des données cinétiques aussi élémentaires que l'ordre et l'énergie d'activation. Il est d'ailleurs probable que beaucoup d'autres réactions hétérogènes se révéleraient plus complexes qu'on ne les imagine généralement si elles étaient étudiées par autant de chercheurs et avec autant de soin. »

D'un point de vue cinétique, la réaction d'oxydation du graphite par l'air se décompose en trois étapes successives : l'apport de l'oxygène à la surface du graphite ; la diffusion du gaz dans la porosité du graphite ; enfin, la réaction chimique proprement dite entre l'oxygène et le carbone. Trois domaines sont généralement identifiés, correspondant à trois étapes limitantes (fig.100) :

- aux basses températures (zone I), la cinétique est contrôlée par la réaction chimique en surface. Les concentrations en réactifs et en produits sont à peu près homogènes dans les pores et au cœur du gaz. Le matériau est oxydé de façon homogène dans la porosité. Cependant, s'il n'y a pas de modification sensible de la dimension de l'échantillon jusqu'à 50 % d'oxydation, il y a dégradation significative de la tenue mécanique du graphite (réduction de la densité, de la résistance à l'écrasement). Finalement, l'échantillon tombe en poussière.
- lorsque la température augmente (zone II), la vitesse de réaction croît plus vite que la diffusivité, toute molécule de réactif pénétrant dans un pore réagit dès qu'elle entre en contact avec la paroi d'un pore. La vitesse de réaction est donc contrôlée par la diffusion dans les pores. Les propriétés mécaniques du graphite sont moins altérées que dans le cas précédent.
- aux températures plus élevées encore (zone III), compte tenu de la réactivité des espèces chimiques, la réaction se produit à la surface externe du graphite. Le gradient de concentration devenant de plus en plus important entre le

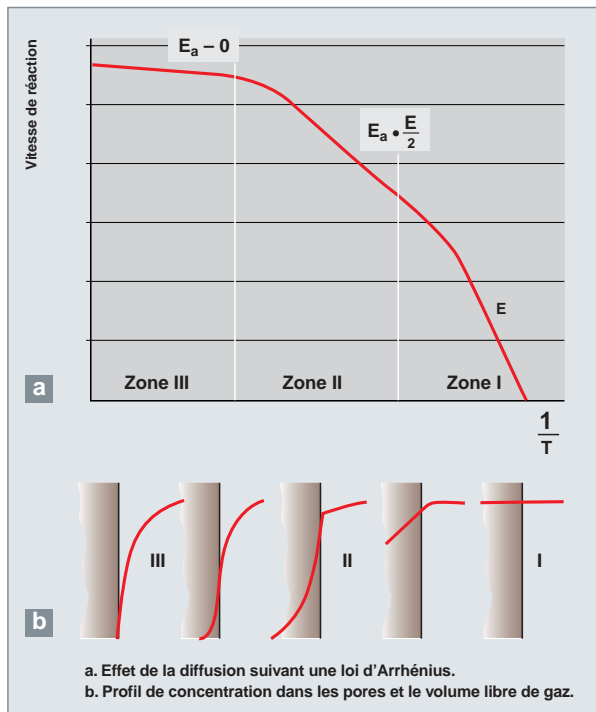


Fig. 100. Domaines cinétiques de l'oxydation du graphite par l'air - Correspondance entre l'énergie d'activation et le profil de concentration [23].

gaz et la paroi, l'étape limitante devient l'apport du gaz vers la surface externe du solide. Ce mode d'oxydation conduit à une modification des dimensions géométriques du solide, mais n'a que peu d'effet sur les propriétés mécaniques de l'échantillon. À noter que la vitesse globale de réaction dépend alors du renouvellement du gaz en surface (apport de réactif à la surface et évacuation des produits de réaction).

La transition d'un régime à l'autre a fait l'objet de nombreuses recherches. La température de transition est fonction de nombreux paramètres, l'un des plus évidents étant la structure poreuse du graphite. Selon STAIRMAND [24], la température de transition Régime I / Régime II se situe autour de 500 °C pour un graphite nucléaire, tandis que la transition Régime II / Régime III se trouve aux alentours de 900 °C.

L'effet de la température sur la réaction a également été étudié. NAGLE *et al.* [24] observent ainsi que la vitesse d'oxydation augmente avec la température, avant d'atteindre un plateau. La température à laquelle ce plateau est atteint est fonction du graphite utilisé et des conditions expérimentales. Les valeurs obtenues par différents auteurs s'étendent entre 1 200 °C et 1800 °C. Lorsque la réaction de combustion du graphite démarre, la réaction peut s'auto-entretenir. Il semble toutefois que l'oxydation auto-entretenu du graphite ne puisse être maintenue au-dessous de 650 °C. Au-delà de cette température, afin d'atteindre ce régime d'oxydation auto-entre-

tenu, il faut que le débit d'air soit suffisant pour apporter l'oxygène et entraîner les produits de combustion, mais pas trop important de façon à ce que le refroidissement par convection n'excède pas l'apport de chaleur par la réaction chimique.

La réaction d'oxydation du graphite par l'air conduit à la formation de deux composés gazeux : le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂). Si le dioxyde de carbone est également une espèce oxydante, la vitesse de réaction de CO₂ avec le graphite est plus lente que la vitesse de réaction entre l'oxygène et le graphite. Ainsi, à 800 °C, la vitesse de réaction entre le graphite et CO₂ est 6 10⁴ à 6 10⁵ fois plus faible que celle entre O₂ et le graphite.

Aux basses températures, CO et CO₂ sont deux produits primaires de l'oxydation du graphite. Aux températures plus élevées, le monoxyde de carbone devient le produit principal. Enfin, à T > 1 200 °C, CO est presque le seul produit de la réaction, le dioxyde de carbone étant alors le produit de l'oxydation de CO par l'oxygène en excès. Le dioxyde de carbone ainsi formé peut, à son tour, être réduit par le carbone, selon le mécanisme décrit dans l'équilibre de Boudouard (CO₂ + C ↔ 2 CO, ΔH = - 40,79 kcal / mole).

Paramètres de l'oxydation du graphite par l'air

L'oxydation du graphite par l'air est influencée par divers paramètres qui peuvent être classés en deux grandes familles :

- les facteurs intrinsèques du graphite, tels que la surface spécifique, le degré de graphitisation, la structure poreuse et les impuretés présentes (quantité et nature) ;
- les facteurs environnementaux, tels que la température, la présence de rayonnements ionisants, les contraintes mécaniques imposées à la matrice graphitée, les conditions de débit et de pression, la composition du gaz.

Tous ces paramètres ne sont pas d'égale importance vis-à-vis du phénomène d'oxydation du graphite par l'air. En fait, les deux principaux paramètres « intrinsèques » sont la structure poreuse et les impuretés présentes dans le graphite, tandis que les facteurs « environnementaux » sont essentiellement la température, la composition de la phase gazeuse et la présence de rayonnements ionisants.

Les paramètres « intrinsèques »

Le graphite utilisé industriellement est généralement poreux ($d_{théorique} = 2,2$ et $d_{réelle}$ pour un graphite nucléaire ~1,8), une grande partie de la surface accessible au gaz se trouve donc dans la porosité (surface spécifique déterminée par méthode BET ~ 0,1 à 1,1 m²/g). La description des étapes mises en jeu lors de la réaction de combustion du graphite par l'air permet de mettre en évidence le rôle fondamental de la porosité sur la cinétique de la réaction et ses conséquences. Pour une température donnée, les caractéristiques du réseau poreux vont

Tableau 3.

Évolution des paramètres du graphite lors d'une opération de purification à haute température								
Nature du graphite	Avant purification à haute température			Après purification à haute température				
	Densité apparente	Porosité		Surface BET (m ² /g)	Densité apparente	Porosité		Surface BET (m ² /g)
		ouverte	fermée			ouverte	fermée	
Carbone Lorraine 3780	1,60	0,23	0,07	0,36	1,59	0,23	0,06	0,69
Carbone Lorraine 5501	1,61	0,17	0,11		1,59	0,22	0,06	
Graphite type EDF	1,69	0,17	0,08	0,23	1,68	0,17	0,08	0,49

Tableau 4.

Comparaison des méthodes de calcul de la vitesse d'oxydation du graphite : vitesse surfacique (g.cm ⁻² .h ⁻¹) et vitesse massique (g.g ⁻¹ .h ⁻¹)					
Régime d'oxydation	Côté (cm)	T oxydation (°C)	Q air (l/h)	Vitesse g/cm ² .h	Vitesse g/g.h
Diffusion dans les pores	1,5	780	400	0,14	0,41
	2,5	780	500	0,17	0,26
	1,5	800	800	0,18	0,55
	2,5	800	1 000	0,22	0,32
Transfert de masse	1,5	1 050	800	0,70	1,90
	2,5	1 050	1 000	0,65	0,90
	1,5	1 080	2 000	1,00	2,90
	2,5	1 080	2 000	0,95	1,30

définir le régime d'oxydation suivant lequel se produit la réaction (fig. 100) : soit le gaz peut pénétrer au cœur du graphite, (régimes I et II), soit il reste à la surface du bloc de graphite (régime III), la transition entre ces régimes étant fonction, entre autres paramètres, du diamètre des pores. Une partie de la porosité, initialement fermée, peut être ouverte lors d'une élévation de température ou bien lors de l'oxydation du graphite. Ainsi, l'opération de purification à haute température du graphite conduit à l'ouverture d'une faible fraction de la porosité fermée, tandis que la surface spécifique des échantillons (surface BET) est pratiquement multipliée par 2 (tableau 3).

L'évolution de la porosité et de la géométrie du graphite, associée aux différents régimes d'oxydation, peut conduire à des conclusions différentes, suivant les unités utilisées. Le tableau 4 indique ainsi les résultats d'oxydation obtenus pour les mêmes échantillons, suivant que ceux-ci sont donnés en vitesse d'oxydation surfacique (g.cm⁻².h⁻¹) c'est-à-dire rapportée à la surface géométrique de l'échantillon, ou en vitesse d'oxydation massique (g.g⁻¹.h⁻¹), rapportée à la masse de l'échantillon : si la taille de l'échantillon n'a pas d'influence sur la vitesse surfacique (g.cm⁻².h⁻¹), elle a, en revanche une influence sur la vitesse massique (g.g⁻¹.h⁻¹), d'autant plus grande que la température est élevée.

Le rôle des impuretés du graphite sur la vitesse d'oxydation par l'air a fait l'objet de très nombreuses études, pas toujours convergentes. Selon LEWIS [25], « le comportement de carbones contenant quelques pour-cent d'impuretés peut être si

compliqué que les résultats, même s'ils sont utiles de façon pratique, pourraient être difficiles à relier à ceux obtenus sur des matériaux plus purs. [...] Les éléments catalyseurs montrent parfois des effets de coopération, rendant difficile la prédiction du comportement d'un graphite contaminé par un mélange d'impuretés. Dans une tentative pour mieux comprendre les causes de cet effet catalytique, le comportement des impuretés sur des monocristaux et sur des microcristallites d'électrodes en graphite a été étudié par microscopie électronique et par microscopie optique. Les résultats n'ont pas éclairci la situation ; au contraire, ils ont montré que les effets catalytiques sont extrêmement compliqués et souvent hautement spécifiques. »

Néanmoins, plusieurs résultats semblent aujourd'hui acquis. En particulier, le rôle des impuretés sur l'oxydation du graphite par l'air est essentiellement et logiquement plus sensible lors des phases contrôlées par la réaction chimique (régime I) ou à un moindre niveau par la diffusion dans les pores (régime II). Aux températures élevées, le rôle de ces impuretés disparaît presque complètement (régime III : la cinétique est contrôlée par le transfert en phase gaz vers la surface du solide).

De nombreux auteurs ont tenté de classer les impuretés suivant leurs effets catalytiques. À titre d'exemple, AMARIGLIO et DUVAL [25] ont mesuré l'effet de l'ajout de diverses impuretés (120 ppm) sur la vitesse d'oxydation sous air à 430 °C. Les facteurs d'accélération qu'ils ont obtenus sont les suivants : Ba = 100, Cd = 90, Na = 130, Au = 240, Cu = 500,

Mn = 86 000, Pb = 470 000. La présence d'impuretés dans le graphite entraîne une diminution de l'énergie d'activation. Ainsi, l'énergie d'activation déterminée à partir de graphites nucléaires purifiés par chauffage à 3 500 °C jusqu'à obtenir un taux de cendre non dosable varie de 59 à 64 kcal/mole. Pour des graphites nucléaires, avec un taux de cendre compris entre 100 et 200 ppm, les énergies d'activation mesurées sont plutôt voisines de 40 kcal/mol.

Enfin, il faut noter que si la plupart des impuretés minérales ont un effet catalytique sur l'oxydation du graphite, certaines substances ont un effet inhibiteur, en particulier les phosphates, les borates, mais surtout le chlore et les dérivés chlorés.

Les paramètres « environnementaux »

L'atmosphère gazeuse est caractérisée par les propriétés de l'écoulement (débit et température) et par les impuretés présentes dans la phase gaz.

Le débit de gaz gouverne l'apport en espèces oxydantes et le balayage des produits gazeux (CO et CO₂) ; il permet d'évacuer de façon plus ou moins efficace la chaleur dégagée par la réaction. Par ailleurs, le débit a une influence sur l'épaisseur de la couche limite de gaz à la surface du graphite, et donc sur le transfert de masse à travers cette couche limite. La figure 101 présente les résultats d'une étude sur l'influence du débit de gaz sur la vitesse d'oxydation du graphite. Pour une température d'oxydation inférieure à 900 °C, la cinétique est contrôlée par la réaction chimique et / ou par la diffusion dans les pores ; il n'y a pas donc pas d'influence du débit sur la vitesse d'oxydation du graphite. En revanche, aux températures élevées, la cinétique étant contrôlée par le transfert de matière entre le gaz et la surface géométrique du graphite, il est normal de retrouver un effet de l'écoulement.

Parmi les facteurs influents sur l'oxydation du graphite par l'air, la teneur en vapeur d'eau de la phase gazeuse semble très

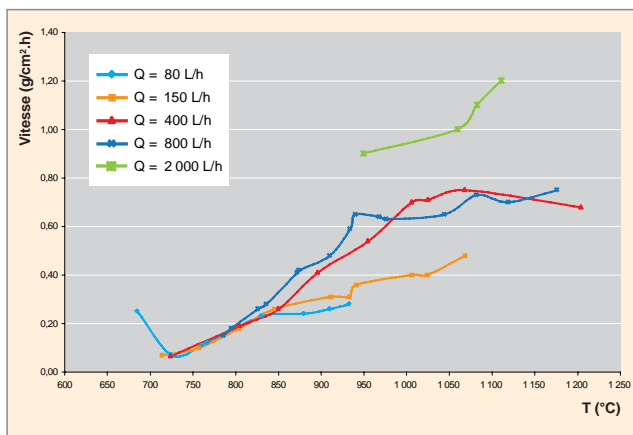


Fig. 101. Effet du débit de gaz et de la température sur la vitesse d'oxydation par l'air du graphite [27].

importante. Ce point, évoqué par de très nombreux auteurs [23, 26] semble toutefois fortement tributaire de la nature du graphite étudié. Les deux paramètres intrinsèques évoqués plus haut (la présence d'impuretés et la porosité du graphite) sont ainsi avancés pour interpréter des résultats apparemment contradictoires, à savoir un effet catalytique ou un effet inhibiteur de l'oxydation du graphite par l'air humide (tableau 5).

Tableau 5.

Vitesse d'oxydation du graphite en air sec et humide [23]		
	Air sec à 637 °C	Air humide à 637 °C
Graphite non dopé	1	0,6
Graphite dopé en impureté	4	6,4

L'une des conséquences de l'irradiation du graphite est le stockage d'énergie lié au déplacement des atomes de carbones hors de leur position normale dans le réseau cristallin.

L'énergie ainsi emmagasinée peut atteindre 120 J/g, correspondant à l'énergie potentielle qui tend à ramener les atomes à leur position d'équilibre. La libération brutale de cette énergie, généralement appelée « énergie Wigner », peut donc conduire à une augmentation de la température du graphite depuis la température ambiante jusqu'à 1 200 °C, conduisant ainsi à l'inflammation spontanée du graphite dans l'air. Ce phénomène est sensible lorsque l'oxydation sous irradiation est conduite à une température inférieure à 200 °C. Afin d'éviter ce risque, un recuit périodique permet aux atomes passés en position interstitielle de regagner leur place dans le réseau. Cette opération, très délicate, doit être menée de façon extrêmement rigoureuse. C'est au cours d'une telle opération que le feu s'est déclaré à la centrale de Windscale. Dans le cas d'un fonctionnement à plus haute température, par exemple dans un HTR ou un VHTR, le recuit a lieu en même temps que la phase d'irradiation, et cette étape n'est plus nécessaire.

Des études ont également été menées par plusieurs auteurs sur l'évolution de la vitesse d'oxydation sous irradiation. Les défauts du réseau cristallin ont une influence sur la vitesse d'oxydation du carbone. Ainsi, il a été observé [23] que la vitesse d'oxydation d'un graphite est multipliée par 6 entre 250 et 400 °C si 2 % des atomes sont déplacés, tandis que l'énergie d'activation de la réaction passe de 48,8 à 36,1 kJ/mole. En fait, lorsque l'oxydation se produit directement sous flux entre 200 °C et 300 °C, elle est jusqu'à 30 fois plus rapide que celle du graphite non irradié, alors qu'entre 350 °C et 400 °C, la vitesse devient inférieure. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la formation d'ozone et d'oxydes supérieurs de l'azote par radiolyse.

L'oxydation du graphite, notamment par l'air ou par l'oxygène, a fait, et fait toujours, l'objet d'un très grand nombre d'études. Les conclusions obtenues par les différents auteurs ne sont d'ailleurs pas toujours convergentes. Il est néanmoins possible de mettre en évidence un certain nombre de critères importants influençant le comportement du graphite vis-à-vis de l'oxydation. Ces critères peuvent être distingués en deux familles : les paramètres intrinsèques du graphite et les critères relatifs aux conditions d'oxydation.

En ce qui concerne les paramètres intrinsèques du graphite, les deux principaux paramètres à retenir sont la porosité et les impuretés présentes dans le graphite. Le premier point, en particulier, va gouverner la cinétique d'oxydation du graphite par l'air, en favorisant ou défavorisant l'accès de l'oxygène au cœur du graphite. Les graphites sont de plus en plus purs. Néanmoins, certaines impuretés peuvent avoir un rôle de catalyseur ou d'inhibiteur de l'oxydation. Il est donc important de bien maîtriser ce paramètre. Ces paramètres sont désormais intégrés dans les études de développement des nouveaux graphites destinés aux réacteurs nucléaires, en parallèle avec les propriétés mécaniques, thermiques, et la problématique de déchet nucléaire liée à l'activation du graphite et de ses impuretés.

En ce qui concerne les conditions d'oxydation, il faut retenir essentiellement la température, le débit et la qualité du gaz (en particulier, la teneur en eau). Aux températures élevées, l'oxydation se produit essentiellement en surface des blocs de graphite, tandis qu'aux basses températures, c'est la réaction chimique qui gouverne la cinétique, les blocs pouvant être attaqués dans tout leur volume, avec comme conséquence une dégradation de leurs propriétés mécaniques. Le débit de gaz va avoir deux effets antagonistes : tout d'abord, l'apport d'air (d'oxygène) pour entretenir la réaction et l'évacuation des gaz de combustion (CO et CO₂), mais également le refroidissement du graphite, ce qui va tendre à limiter l'oxydation du graphite. La présence de vapeur d'eau peut avoir un effet inhibiteur ou bien, au contraire, un effet catalyseur de l'oxydation du graphite, en particulier suivant les impuretés présentes dans le graphite. La pureté des nouveaux graphites nucléaires devrait conduire à un effet inhibiteur de la vapeur d'eau, qu'il convient de vérifier.

► Références

- [1] Monographie DEN M0, « L'énergie nucléaire du futur : quelles recherches pour quels objectifs ? », Éditions du Moniteur, Paris, décembre 2005.
- [2] W.J. QUADDAKERS, « *Corrosion of High Temperature Alloys in the Primary Circuit Helium of High Temperature Gas Cooled Reactors* », *Werkstoffe und Korrosion*, 36 (1985), pp. 141-150 and 335-347.
- [3] F. ROUILLARD *et al.*, *Ox. Met.* 68 (2007), p. 133-248.
- [4] F. ROUILLARD, C. CABET, K. WOLSKI, A. TERLAIN, M. TABARANT, M. PIJOLAT and F. VALDIVIESO, « *High temperature corrosion of a nickel base alloy by helium impurities* », *J. Nucl. Mater.* 362 (2007), pp. 248-252.
- [5] C. CABET, J. CHAPOVALOFF, F. ROUILLARD, G. GIRARDIN, D. KACZOROWSKI, K. WOLSKI and M. PIJOLAT, « *High temperature reactivity of two chromium-containing alloys in impure helium* », *J. Nucl. Mater.* 375 (2008), pp. 173-184.
- [6] F. ROUILLARD, C. CABET, S. GOSSÉ, K. WOLSKI and M. PIJOLAT, « *Thermodynamic Modelling of the Destruction of the Surface Cr₂O₃ on Alloy 230 in the Impure Helium Atmosphere of a Gas Cooled Reactor* », *Mater. Sci. For.*, vol. 595-598 (2008), pp. 429.
- [7] C. CABET, G. GIRARDIN, F. ROUILLARD, J. CHAPOVALOFF, K. WOLSKI and M. PIJOLAT, « *Comparison of the High Temperature Surface Reactivity in Impure Helium of Two Materials for Gas Cooled Reactors* », *Mater. Sci. For.*, vol. 595-598 (2008), pp. 439.
- [8] GOSSÉ, T. ALPETTAZ, F. ROUILLARD, S. CHATAIN, C. GUÉNEAU, C. CABET *et al.*, « *Direct Measurements of the Chromium Activity in Complex Nickel Base Alloys by High Temperature Mass Spectrometry* », *Mater. Sci. For.*, vol. 595-598 (2008), pp. 975.
- [9] M. BALAT, G. FLAMANT, G. MALE, G. PICHELIN, « *Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen* », *J. Mater. Sci.*, 27, pp. 697-703, 1992.
- [10] M.J.H. BALAT, « *Determination of the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide in Standard and Microwave-Excited Air* », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, pp. 55-62, 1996.
- [11] N.S. JACOBSON, D.S. FOX and E.J. OPILA, « *High temperature oxidation of ceramic matrix composites* », *Pure & Appl. Chem.*, 70, pp. 493-500, 1998.
- [12] E.J. OPILA and R.E. HANN, « *Paralinear Oxidation of CVD SiC in Water Vapor* », *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, pp. 197-205, 1997.
- [13] E. J. OPILA, « *Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure* », *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, pp. 625-636, 1999.
- [14] K. L. MORE, P. F. TORTORELLI, M. K. FERBER and J. R. KEISER, « *Observations of Accelerated Silicon Carbide Recession by Oxidation at High Water-Vapor Pressures* », *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, pp. 211-213, 2000.
- [15] P. F. TORTORELLI and K. L. MORE, « *Effects of High Water-Vapor Pressure on Oxidation of SiC at 1 200 °C* », *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, pp. 1249-1255, 2003.

- [16] E.J. OPILA, D.S. FOX and N.S. JACOBSON, « *Mass Spectrometric Identification of Si-O-H(g) Species from the Reaction of Silica with Water Vapor at Atmospheric Pressure* », J. Am. Ceram. Soc., 80, pp. 1009-1012, 1997.
- [17] M. BALAT, R. BERJOAN, G. PICHELIN and D. ROCHMAN, « *High-temperature oxidation of sintered silicon carbide under pure CO₂ at low pressure: active-passive transition* », Appl. Surf. Sci., 133, pp. 115-123, 1998.
- [18] M. BALAT and R. BERJOAN, « *Oxidation of sintered silicon carbide under microwave-induced CO₂ plasma at high temperature: active-passive transition* », Appl. Surf. Sci., 161, pp. 434-442, 2000.
- [19] F. J. PEREZ and N. M. GHONIEM, « *Chemical compatibility of SiC composite structures with fusion reactor helium coolant at high temperatures* », Fus. Eg. Des., 22, pp. 415-426, 1993.
- [20] J. ECK, M. BALAT-PICHELIN et F. AUDUBERT, « *Étude du comportement du SiC à haute température sous différentes atmosphères* », *Matériaux* 2006, 13-17 novembre 2006 (Dijon).
- [21] J. ECK, M. BALAT-PICHELIN, E. BECHE and F. AUDUBERT, « *Behavior of SiC at high temperature under helium with low oxygen partial pressure* », Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, issue 15, November 2008, pp. 2995-3004.
- [22] L. CHARPENTIER, M. BALAT-PICHELIN, A. MAÎTRE, M. GENDRE, S. CHEHAIDI, G. DI VITA, S. FOUCAUD and F. AUDUBERT, « *Influence of alumina on the passive oxidation at low oxygen pressure of hot-pressed a-SiC* », Scripta Materialia, 60, pp. 481-484.
- [23] P. PASCAL, « *Nouveau traité de chimie minérale* », tome VIII - 1^{er} fascicule, Masson et C^{ie} édit.
- [24] J. NAGLE and R.F. STRICLAND-CONSTABLE, « *Oxidation of carbon between 1 000-2 000 °C, Proceedings of the Fifth conference on Carbon* » (Pennsylvania State University), 1962.
- [25] J.B. LEWIS, « *Modern aspects of graphite technology* », Academic press (1970).
- [26] F.M. LANG, P. MAGNIER, P. GILLES, R. POLLET et M. BRIE, « *Influence perturbatrice de la vapeur d'eau sur le mécanisme d'oxydation du graphite en présence d'oxygène (500-650 °C)* », Seventh biennial conference on carbon, June 21-25, 1965, Cleveland (USA).

Fabienne AUDUBERT,

Département d'études des combustibles

M. BALAT-PUICHELIN,

Promes, CNRS Odeillo

Céline CABET et Fabien ROUILLARD,

Département de physico-chimie

A. MAÎTRE,

SPCTS, Université de Limoges

Jean-Charles ROBIN,

Direction du soutien nucléaire industriel

La corrosion des matériaux dans les réacteurs à métaux liquides

Plusieurs caloporteurs peuvent être utilisés comme fluides primaires pour le développement des réacteurs à neutrons rapides (RNR), tels que : sodium, gaz, plomb ou eutectique plomb-bismuth, eau supercritique, etc. La haute densité de l'énergie nécessite l'emploi d'un caloporteur possédant de très bonnes propriétés thermiques (conductivité thermique, chaleur spécifique) : c'est pourquoi les métaux liquides présentent un grand intérêt pour ce type d'application. Deux voies sont, à ce jour, étudiées dans le monde. Les RNR à sodium sont développés depuis le début des années 50 : Phénix vient de s'arrêter en France, mais certains réacteurs de ce type sont toujours en fonctionnement depuis de nombreuses années (Bor60 et BN600 en Russie, Joyo au Japon, FBTR en Inde). D'autres sont en construction (CEFR en Chine, BN800 en Russie, PFBR en Inde). Les RNR au plomb, étudiés notamment par RDIPE (*Research & Development Inst. of Power Engineering Russie*), dans le cadre des projets BREST 300 et BREST 1200, (BREST : « *bystro reaktora zhidkost' tjazelo* » soit « réacteur rapide à fluide lourd ») et du projet européen du 6^e PCRD « ELSY » (*European Lead-cooled System*) sont une alternative au RNR au sodium. Ils bénéficient d'un retour d'expérience significatif issu d'autres filières : le plomb ou l'eutectique plomb-bismuth sont envisagés pour les réacteurs hybrides (*Accelerator Driven Systems*) destinés à la transmutation des déchets, en tant que fluide caloporteur et pour la production de neutrons dans la cible de spallation. Les eutectiques plomb-bismuth et Pb-Bi-Cd sont également envisagés pour le circuit intermédiaire des réacteurs rapides au sodium, et l'eutectique plomb-lithium pour les couvertures tritigènes des réacteurs de fusion.

Dans ces réacteurs, la maîtrise de la corrosion par les métaux liquides représente un enjeu important. La corrosion par le sodium, le plomb ou ses alliages peut procéder selon différents mécanismes : dissolution du solide dans le métal liquide, formation de composés intermétalliques, pénétration inter-granulaire du métal liquide dans le solide, fragilisation du solide par le liquide... En outre, en présence d'un gradient thermique, des phénomènes de dissolution-dépôt peuvent se produire entraînant un transfert de matière entre les zones chaudes et les zones froides, pouvant engendrer une dégradation des matériaux en zone chaude, des bouchages de l'installation en zone froide et de la contamination par dépôt ou diffusion. L'activité en espèces métalliques dissoutes influence alors de manière prépondérante les cinétiques des phénomènes de transfert. Ces phénomènes peuvent être influencés par la présence d'impuretés : oxygène en premier lieu, mais aussi carbone et azote.

La corrosion dans les réacteurs rapides à sodium

La corrosion par le sodium liquide

Le sodium possède des propriétés neutroniques et physiques attrayantes pour l'utilisation comme caloporteur dans un réacteur à neutrons rapides. Il est à l'état liquide à des températures allant de 97,8 à 880 °C. Sa viscosité est comparable à celle de l'eau, ce qui permet de conduire des études thermo-hydrauliques en eau, et sa compatibilité avec les matériaux métalliques est satisfaisante.

D'une façon générale, on considère que les aciers ferritiques ou austénitiques ou encore les alliages ne contenant pas plus de 32 % de nickel (compte tenu du fait que la solubilité du nickel est forte en sodium liquide) peuvent être utilisés dans les réacteurs à sodium.

Il est cependant nécessaire de maîtriser les conditions d'exploitation afin d'éviter la fissuration par corrosion sous contrainte, de limiter la corrosion généralisée, et, par conséquent, le transfert de masse générateur de la contamination du circuit primaire par les produits de corrosion activés. Bien que cette contamination soit relativement modérée, si on la compare à celle se développant au sein d'autres types de réacteurs, tels ceux à eau légère, elle peut cependant rendre nécessaire une décontamination appropriée durant les opérations de manutention et de réparation des composants principaux.

Nous décrivons les mécanismes de corrosion et de transfert de masse et étendons également le champ de nos investigations à l'influence des impuretés (carbone, azote) dissoutes dans les alliages.

Fragilisation

La fragilisation par les métaux liquides (FML) est un type de fissuration par corrosion sous contrainte affectant les métaux et alliages qui subissent une contrainte mécanique de tension et sont en contact avec des métaux liquides : ce phénomène représente un problème majeur pour les alliages métalliques exposés aux métaux liquides. Bien que les données provenant de la littérature varient de façon significative, on considère généralement que l'exposition des aciers ferritiques et austénitiques à du sodium liquide pur (à basse teneur en impuretés), dans des conditions d'essais à charge constante, ne produit pas d'effet majeur sur le comportement à la rupture

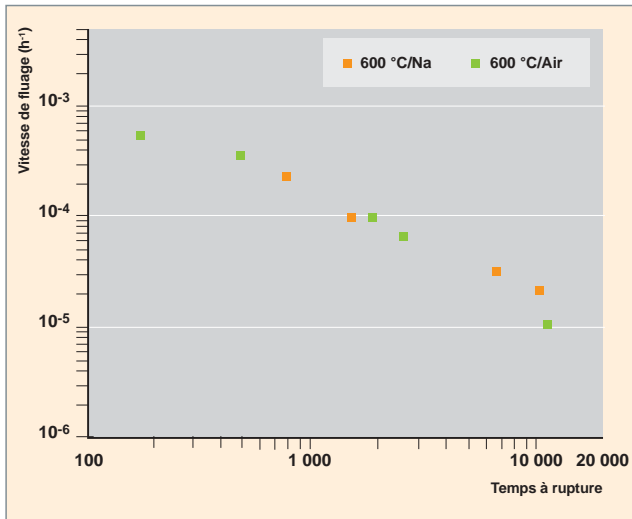


Fig. 102. Influence du milieu (air / sodium) sur le temps à rupture d'un acier inoxydable à 600 °C. En sodium, ce temps à rupture est comparable à celui obtenu en air à la même température [2].

de ces aciers [1]. Qui plus est, les aciers inoxydables contenant de l'azote (ajouté à l'acier afin d'améliorer ses propriétés mécaniques à haute température et donc sa résistance à la rupture), tels que ceux du type 316L(N), présentent des temps à rupture en fluage comparables dans le sodium pur et dans l'air, comme le montre la figure 102.

Avec des concentrations en impuretés typiques des réacteurs refroidis au sodium, une certaine sensibilité des aciers non alliés ou faiblement alliés (jusqu'à 9% de chrome) est observée durant les essais très sévères de traction lente, aux températures comprises entre 200 °C et 400 °C, comme le montre la figure 103 pour un acier faiblement allié [3]. Les observations effectuées mettent en évidence l'importance de la microstructure et des impuretés non métalliques présentes dans

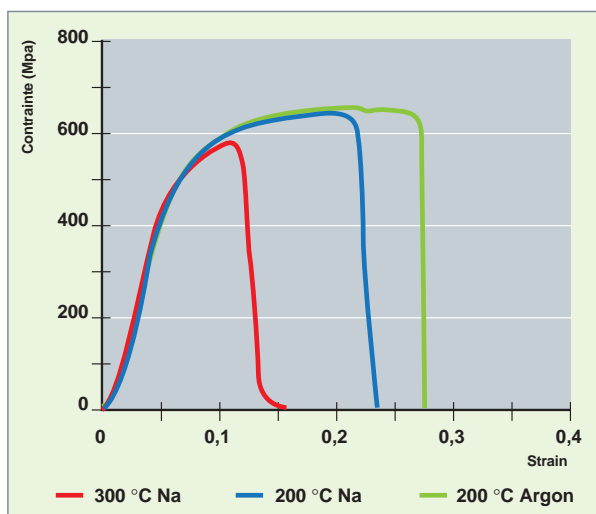


Fig. 103. Courbes contrainte-déformation d'un acier faiblement allié dans le sodium et l'argon à 200 °C et 300 °C, à 10⁻⁶ s⁻¹ [3].

l'alliage sur ces phénomènes de fragilisation par le sodium liquide. À plus hautes températures, un brusque changement de comportement est observé, et il semble que la fragilisation par le sodium liquide n'a alors plus lieu [4].

Les accidents (fuites d'eau ou d'air, par exemple) peuvent augmenter la concentration d'impuretés dans le sodium liquide. L'hydroxyde de sodium peut entraîner une fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) des aciers ferritiques et austénitiques, en général, y compris dans le sodium liquide, si la concentration en NaOH, la température et la contrainte sont suffisamment élevées. Une étude plus détaillée a été conduite concernant le comportement de l'alliage 800 dans le sodium liquide à différentes concentrations de NaOH, comme le montre la figure 104, au cours de laquelle la sensibilité à la CSC intergranulaire de l'alliage 800 a été déterminée en fonction de l'intensité de contrainte et de la concentration en NaOH [5].

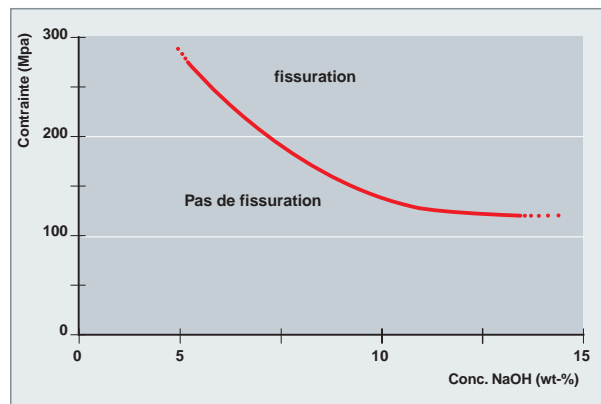


Fig. 104. Sensibilité de l'alliage 800* à la corrosion intergranulaire sous contrainte dans des mélanges de Na/NaOH [5].

Par ailleurs, des phénomènes de fissuration par corrosion sous contrainte peuvent se produire, du fait de la présence de soude aqueuse, lorsque le composant, couvert par un film de sodium résiduel, est pollué par de l'humidité, avec production locale de soude aqueuse. À des températures supérieures à 80 °C pour les aciers ferritiques et supérieures à 110 °C pour les aciers austénitiques, une fissuration transgranulaire peut se produire très rapidement. De telles températures peuvent survenir lors du préchauffage des installations, puis lors du remplissage par le sodium. Il est, par conséquent, nécessaire d'éviter toute présence résiduelle de soude aqueuse sur les composants, notamment dans les jeux et espaces des structures et circuits, ce qui est obtenu par des procédures de rinçage et de séchage appropriées : en France, nous cherchons généralement à obtenir un point de rosée du gaz de balayage inférieur à -20 °C, avant de procéder au remplissage en sodium d'une installation.

Mécanismes de corrosion généralisée dans le sodium liquide

Les mécanismes de la corrosion généralisée des aciers austénitiques dans le sodium liquide ont été étudiés au cours des années 70-80 et décrits dans la littérature : ils consistent en une dissolution des éléments de surface en acier (Fe, Cr, Ni, Mn, C) qui se trouvent en contact avec le sodium, suivie de leur transfert et dépôt ou diffusion sur les structures du réacteur. Ce phénomène de dépôt représente le principal vecteur de contamination des structures du réacteur par des produits de corrosion activés. La phase de dissolution peut être divisée en quatre étapes temporelles successives, l'existence et la durée de celles-ci dépendant de la température : nettoyage des surfaces, dissolution de l'austénite en surface, formation d'une couche de ferrite et atteinte d'un régime permanent. Ces phénomènes locaux dépendent de différents paramètres tels que la température, la concentration en oxygène et la vitesse du sodium ; ils sont, de ce fait, fortement liés aux phénomènes de transfert de masse survenant entre les zones chaudes et froides des réacteurs.

Pour un acier austénitique, il est habituel de distinguer quatre étapes successives :

Étape 1 : nettoyage des surfaces. Cette étape correspond à la dissolution des oxydes métalliques et des inclusions superficielles, durant les premières heures. On considère, en général, que le nettoyage des surfaces commence à basse température, mais qu'il convient d'atteindre, en présence de sodium à très faible teneur en oxygène ($[O] < 5$ ppm), des températures de l'ordre de 300-350 °C pour obtenir des surfaces propres. Cette phase conduit à l'obtention d'un très bon mouillage de la surface métallique par le sodium liquide.

Étape 2 : dissolution de l'austénite. Survenant principalement pour des températures égales ou supérieures à 570 °C, l'étape suivante consiste en une dissolution sélective du nickel présent dans la phase austénitique. C'est la « dissolution » de la couche d'austénite en contact avec le sodium et la diffusion des éléments de l'acier vers le sodium. Si la température est inférieure à 590 °C (soit l'ensemble des structures, à l'exception des gaines de combustible), les étapes suivantes sont généralement trop lentes et, en pratique, ne surviennent pas.

Étape 3 : formation d'une couche de ferrite. Pendant une période de temps plus longue, à une température supérieure à environ 590 °C, la dissolution préférentielle du nickel présent dans l'acier depuis la couche d'austénite externe entraîne une ferritisation de l'acier. Cette couche ferritique se dissout également mais lentement dans le sodium liquide (fer et chrome sont également solubles dans le sodium, mais beaucoup moins que le nickel), et les différents éléments d'alliage de l'acier diffusent vers la surface.

Étape 4 : comportement en régime permanent (fig. 105). L'épaisseur de la couche de ferrite atteint sa valeur limite ; les

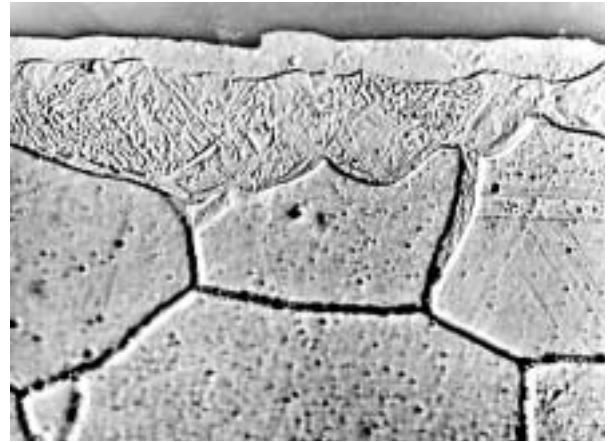


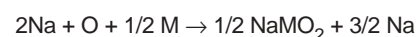
Fig. 105. Corrosion générale d'un acier inoxydable austénitique en sodium liquide, avec mise en évidence de la formation d'un film de ferrite en surface (Ferrite / Ferrite et austénite / Austénite saine).

vitesses de dissolution et de diffusion des éléments d'alliage vers le sodium correspondent à une corrosion stœchiométrique de l'austénite. Les teneurs atteintes au niveau de l'interface sodium-acier sont de l'ordre de 1 à 2 % pour le nickel, 5 à 7 % pour le chrome et moins de 0,5 % pour le manganèse.

Dans les étapes 2 et 3, la vitesse de corrosion diminue jusqu'à atteindre une valeur constante durant l'étape 4. Pendant les étapes 2 et 3, les éléments dissous sont préférentiellement des éléments d'alliage (nickel principalement, mais aussi chrome). Durant l'étape 4, les quantités relatives des éléments métalliques dissous correspondent à celles de l'alliage initial (l'étape 4 est appelée communément « corrosion stœchiométrique »).

En sodium pur (concentration en oxygène ($[O_2^-]$ inférieure à 1 ppm, par exemple), la corrosion correspond donc à une dissolution des éléments métalliques dans le sodium liquide, comme exprimé ci-dessus. Si les températures ne sont pas trop élevées (jusqu'à 550 °C, par exemple) ce phénomène est relativement lent : la corrosion est donc limitée.

Pour des concentrations en oxygène supérieures à 1-5 ppm, une réaction d'oxydation se produit et conduit à une augmentation des vitesses de corrosion avec la réaction suivante :



où M désigne le fer ou le chrome, le nickel n'étant, lui, pas impliqué dans la réaction d'oxydation en présence de sodium.

Paramètres de la corrosion généralisée

La cinétique de la corrosion généralisée est fonction, principalement, des paramètres physico-chimiques du sodium (température et vitesse d'écoulement, teneur en oxygène ...).

- **Température** : la température augmente la vitesse de corrosion des aciers en sodium liquide, surtout au delà de 570 °C. En dessous de cette température, la corrosion généralisée est très limitée. Ainsi, la corrosion affecte principalement le matériau de gainage des assemblages combustible dans le cœur, dans le circuit primaire : la température du gainage atteint en moyenne 600 °C, pour une température du sodium comprise entre 360 °C et 550 °C. Dans le cadre du Forum Génération 4, il est suggéré d'étudier les conséquences d'une augmentation jusqu'à 600 °C de la température du sodium du collecteur chaud : il sera de ce fait nécessaire d'évaluer les conséquences de cette nouvelle contrainte sur le phénomène de corrosion et, de là, sur le niveau de contamination dans le réacteur.

- **Activité de l'oxygène dans le sodium** : la teneur en éléments d'alliage dans la zone d'interface Na-acier dépend de la teneur en oxygène du sodium : les teneurs en chrome, fer, nickel et manganèse augmentent avec la teneur en oxygène. De plus, le processus de corrosion change lorsque la teneur en oxygène dépasse un seuil d'environ 5ppm. La dissolution est alors accrue par des réactions d'oxydation, induisant des complexes. Selon le modèle de corrosion considéré, l'exposant du terme [O], qui représente l'oxygène dans la loi cinétique, est compris entre 0,8 et 1,8.

- **Vitesse du sodium** : la corrosion généralisée augmente avec la vitesse d'écoulement du sodium avec un seuil au-delà duquel elle n'augmente plus de manière significative. Cette observation s'expliquerait par un contrôle mixte réaction (de dissolution) - diffusion (dans la couche limite). Aux vitesses d'écoulement élevées, la corrosion ne serait limitée que par la réaction à l'interface et ne dépendrait donc plus de l'écoulement.

Dans les zones isothermes et dans les cas extrêmes, la saturation du sodium en éléments dissous peut limiter le processus de corrosion ; dans le cœur des réacteurs sodium, cet effet peut être négligé, du fait du gradient de température positif le long de la gaine du combustible.

Modèles de corrosion par le sodium liquide

Afin de parvenir à une meilleure compréhension du comportement des produits de corrosion et des radionucléides, un certain nombre de laboratoires ont engagé des programmes de recherche avec pour objectif principal le développement de modèles de corrosion, particulièrement en France et au Royaume-Uni, mais portant sur différents niveaux de concentration en oxygène [O]. Deux modèles semi-empiriques sont utilisés par le CEA pour calculer la corrosion généralisée, en fonction de la concentration en oxygène pour un acier austénitique du type 316 :

Pour une concentration en oxygène [O] inférieure à 5 ppm, (valeur maximale acceptée pour l'exploitation des réacteurs

pour une durée limitée; valeur recommandée : 3 ppm) on utilise le modèle de BAQUÉ [6] qui considère que la perte de métal R est négligeable en dessous de 450 °C environ :

$$R = 0 \text{ (pour des températures inférieures à 817,13 K)}$$

$$R = 0,078 \cdot V^{0,435} \cdot [O] \cdot \exp(-150,5/(T-817,13))$$

où : R = perte de métal en kg.m⁻² sur un an
a = 0,078, coefficient pour un acier austénitique du type 316

V = vitesse du sodium (m/s) (< 10 m.s⁻¹)

T = température en K (au dessus de 817,13 K et < 993,13 K)

[O] = teneur en oxygène, en ppm (loi de solubilité d'Eichelberger) : loi d' Eichelberger de solubilité de l'oxygène dans le sodium liquide est donnée par :

$$\log_{10} [O] = 6,239 - 2447/T$$

avec [O] exprimé en ppm et T en K

Au-delà de 5 ppm d'oxygène dissous dans le sodium, le modèle de THORLEY est employé [7], (donné pour [O] allant de 0 ppm jusqu'à de grandes concentrations mais utilisé en France au delà de 5 ppm) :

$$\text{Si } V \leq 4 \text{ m/s, } R = (V/4)^{0,435} \cdot 10^{2,724 + 0,01106 \cdot \log_{10}[O] - 39,13/(T)}$$

$$\text{Si } V > 4 \text{ m/s, } R = 10^{2,724 + 0,01106 \cdot \log_{10}[O] - 39,13/(T)}$$

où : R = perte de métal, en kg. m⁻² sur un an
[O] = teneur en oxygène en ppm (loi de Thorley)
T = température en K

La principale différence entre les deux modèles est que, dans le modèle de BAQUÉ, la corrosion à des températures inférieures à 544 °C est négligeable.

Ces deux modèles semi-empiriques ont été introduits dans le code de simulation Anaconda (ANalyse de l'Activation, de la Corrosion, de la COntamination du sodium (Na) et de Dépôt de l'Activité), développé par le CEA en collaboration avec EDF et AREVA. Ce code, validé à partir de résultats expérimentaux, permet d'estimer la quantité de produits de corrosion et, par conséquent, la contamination, grâce à la description des profils de température et du flux de neutrons dans le cœur.

D'autres modèles généraux, c'est-à-dire des modèles phénoménologiques de libération / de dépôt des produits de corrosion radioactifs ont été développés [8, 9, 10]. Ils utilisent des équations de transfert de masse prenant en compte les phénomènes de dissolution et de dépôt : diffusion à travers le matériau de structure, désorption ou absorption au niveau de l'interface entre matériaux de structure et sodium liquide, diffusion du flux de sodium à travers une couche limite laminaire.

Influence des éléments mineurs dans l'alliage (carbone, etc.)

La dissolution sélective du nickel et du chrome, ainsi que l'augmentation de la quantité de fer à la surface des aciers qui en résulte sont les conséquences principales de la corrosion des aciers par le sodium liquide. Les effets des éléments non métalliques tels que le carbone et l'azote issus du bain ou de l'acier lui-même doivent également être pris en compte.

Le processus de transfert par gradient d'activité conduit à la formation d'une couche de métal affectée par la diffusion des éléments interstitiels (carbone ou azote), induisant une modification des propriétés mécaniques. La couche affectée par les éléments interstitiels voit ses propriétés modifiées dans le sens d'un durcissement, en cas d'une carburation (nitruration), ou dans le sens d'un adoucissement en cas de décarburation (dénitruration). La carburation accroît ainsi la résistance et réduit la ductilité des aciers. La carburation et la décarburation affectent en profondeur la partie externe de la gaine, comme le montre la figure 106 [5].

L'absorption de carbone influence la microstructure, du fait que les carbures précipitent dans les zones à forte concentration (fig. 107) Tant que ces épaisseurs de couches restent faibles vis-à-vis de l'épaisseur du matériau, l'impact est considéré comme négligeable. Le seuil est, en général, fixé à 10 % de l'épaisseur. Les aciers austénitiques sont plutôt sensibles à la carburation, du fait de leur teneur initiale faible en carbone (0,04 à 0,08 %). La structure des aciers ferritiques étant cubique centrée, elle favorise une plus grande mobilité des éléments interstitiels comme l'hydrogène ou le carbone (et azote), et donc des coefficients de diffusion plus importants parfois d'un ordre de grandeur, par rapport aux austénitiques. L'influence de la température est essentielle pour ces phénomènes. En règle générale, les aciers non stabilisés décarburent à 600-700 °C, tandis que les aciers stabilisés absorbent du carbone à partir du sodium, pour une pureté du sodium typique des réacteurs refroidis au sodium. En fait, les activités du carbone dans le sodium liquide et dans l'alliage métallique s'équilibrent. Les échanges de carbone semblent être moins importants à des températures plus basses (450-550 °C) [8,9]. La diffusion beaucoup plus lente affecte des zones très peu épaisses au niveau de la surface du matériau. La carburation et la décarburation sont ainsi dépendantes de la composition du matériau et de la pureté du sodium. On n'a pas observé, par exemple, de décarburation pour des expositions allant jusqu'à 7 000 h à 550 °C pour des aciers ferritiques contenant 5% de chrome ou plus, ou pour des aciers à 2,25 % de chrome stabilisés au niobium. Pour les aciers au chrome à 2,25 % non stabilisés, la décarburation a été observée seulement pour des températures supérieures à 475 °C, devenant importante à partir de 550 °C. Les modèles de décarburation sont fondés soit sur la diffusion dans la solution solide, soit sur la diffusion à travers les joints de grain [8].

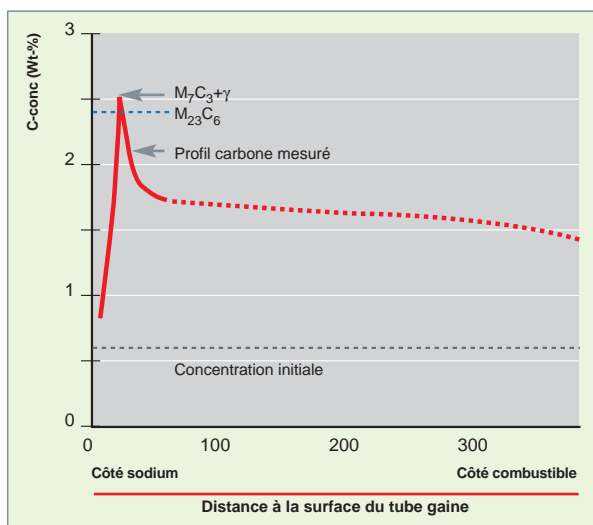


Fig. 106. Carburation d'un matériau de gainage dans le sodium, à 700 °C après 5 000 heures d'exposition [5].

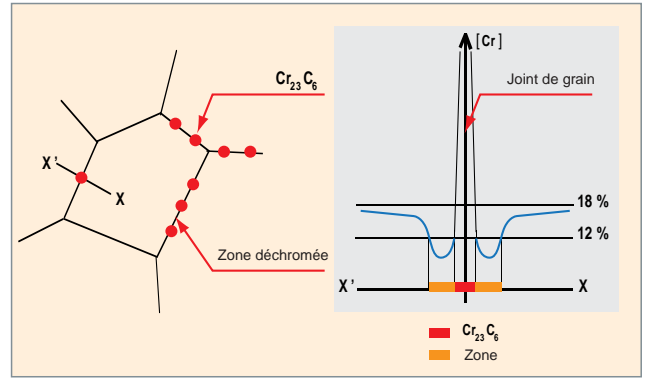


Fig. 107. L'exposition d'un acier à une température élevée dans un bain de sodium riche en carbone peut conduire à la précipitation de carbure de chrome $Cr_{23}C_6$ aux joints de grain, d'où une sensibilisation de l'acier, qui se trouve localement déchromé.

rent à 600-700 °C, tandis que les aciers stabilisés absorbent du carbone à partir du sodium, pour une pureté du sodium typique des réacteurs refroidis au sodium. En fait, les activités du carbone dans le sodium liquide et dans l'alliage métallique s'équilibrent. Les échanges de carbone semblent être moins importants à des températures plus basses (450-550 °C) [8,9]. La diffusion beaucoup plus lente affecte des zones très peu épaisses au niveau de la surface du matériau. La carburation et la décarburation sont ainsi dépendantes de la composition du matériau et de la pureté du sodium. On n'a pas observé, par exemple, de décarburation pour des expositions allant jusqu'à 7 000 h à 550 °C pour des aciers ferritiques contenant 5% de chrome ou plus, ou pour des aciers à 2,25 % de chrome stabilisés au niobium. Pour les aciers au chrome à 2,25 % non stabilisés, la décarburation a été observée seulement pour des températures supérieures à 475 °C, devenant importante à partir de 550 °C. Les modèles de décarburation sont fondés soit sur la diffusion dans la solution solide, soit sur la diffusion à travers les joints de grain [8].

Les échanges d'azote entre aciers et sodium produisent des effets similaires à ceux résultant de l'échange de carbone. Les risques de nitruration sont invoqués notamment en cas de pollution par de l'air de la couverture primaire : les zones de marnage en température et découpées par les mouvements du sodium sont *a priori* plus sensibles à une éventuelle nitruration, notamment en cas d'augmentation de la température. Les aciers austénitiques stabilisés décarburent peu mais dénitrurent. Les aciers ferritiques décarburent et dénitrurent, la dénitruration étant plus importante. Le niobium et le vanadium, qui forment des carbures et des nitrures, inhibent, en partie, la décarburation mais n'inhibent pratiquement pas la dénitruration dans les aciers ferritiques. L'azote contenu dans les aciers diffuse rapidement à 650-700 °C vers et à travers les joints de grain et se dissout rapidement dans le sodium ; il peut favoriser la dissolution d'autres éléments.

De façon générale, à des températures de 600 °C ou plus, l'exposition au sodium entraîne des changements chimiques dans les matériaux exposés : les concentrations en nickel, chrome, fer, carbone et azote peuvent croître ou décroître au sein des couches externes des matériaux, comme montré précédemment, mais d'autres éléments sont également impliqués, comme, par exemple, le bore ou le manganèse. Ces évolutions n'ont, en général, que des effets marginaux sur le comportement de corrosion des aciers à la température de 600 °C, mais pourraient avoir des effets beaucoup plus importants à des températures supérieures.

Contrôle des phénomènes de corrosion et de transfert de masse

Les radionucléides majeurs produits par des réactions induites par neutrons dans les aciers du cœur sont : Cr 51, Mn 54, Fe 59, Co 58 et Ta 182. Mais, une fois que l'exploitation du réacteur est interrompue, les sources principales de radioactivité dans le circuit primaire sont constituées par les isotopes à durée de vie plus longue : Co 58 (71 jours), Co 60 (1913 jours) et Mn 54 (313 jours). Les produits de corrosion activés, tels que Mn 54, Cr 51, etc., induits par l'activation de matériaux du cœur, se dissolvent dans le sodium et se déposent principalement dans les pompes et les parties les plus froides du réacteur, c'est-à-dire les échangeurs de chaleur intermédiaire. Des radio-cobalts tels que Co 60 sont également libérés et une petite fraction se dépose sur les surfaces chaudes dans les composants primaires ou les matériaux de structure ; qui plus est, la vitesse de libération du Co est fonction de la teneur en oxygène du sodium. De façon plus générale, les vitesses de corrosion estimées et la contamination induite par les produits de corrosion activés et observée dans les réacteurs rapides au sodium comme PHÉNIX, JOYO, BN600, PFR ou EBR2 ont montré que le niveau de contamination est modéré, comparé à celui d'autres installations nucléaires telles que les réacteurs à eau légère, et cela du fait, d'une part, du contrôle aisé de l'oxygène dans le sodium durant l'exploitation et, d'autre part, de la solubilité très modérée des éléments constitutifs de l'acier dans le sodium.

Comme il a été montré ci-dessus, la corrosion généralisée est fortement dépendante de la teneur en oxygène durant l'exploitation. Dans plusieurs pays (France, Japon, etc.), on considère qu'une concentration en oxygène ne dépassant pas 3 ppm permet au réacteur de fonctionner sans risque de contamination inacceptable par les produits de corrosion. En revanche, une concentration dépassant 5 ppm n'est pas souhaitable. Au Royaume-Uni, on a considéré, par contre, que le niveau d'oxygène peut atteindre jusqu'à 10 ppm, car on met en avant le fait que l'oxygène, pour des concentrations de l'ordre de 5-8 ppm, améliore la résistance au frottement / à l'usure (par un processus de stabilisation des couches d'oxyde sur les matériaux de structure sujets aux frottements). Mais alors l'oxygène produit plus de corrosion et de transfert de masse, et par voie de conséquences, de contamination.

La stratégie française d'exploitation des réacteurs rapides au sodium avec du « sodium propre » a deux conséquences positives principales : réduction des doses en exploitation ou lors des opérations de maintenance et gestion facilitée du déclassement et des déchets [10].

Deux principaux procédés de purification du sodium ont été développés, en ce qui concerne le contrôle de la teneur en oxygène :

- purification par « piège froid », c'est-à-dire par cristallisation de l'oxygène dissous sous forme de Na_2O , effectué en abaissant la température du sodium sous la température de saturation en oxygène, créant ainsi les conditions optimales pour la nucléation et la croissance du Na_2O sur un garnissage en laine d'acier disposé dans un conteneur auxiliaire refroidi par huile, azote... Ce procédé permet aussi de contrôler de manière efficace la teneur en hydrogène par cristallisation de l'hydrogène dissous sous forme de NaH. La cinétique de purification dépend, d'une part, des paramètres de conduite du piège froid : température du point froid et débit de sodium, et, d'autre part, de l'efficacité du piège, elle-même fonction de la géométrie du piège et de son taux de remplissage.

$$V = \eta \cdot 10^{-6} \cdot D_{\text{Na}} \cdot (\text{Ce} - \text{C}^*(\text{Tpf})) \text{ kg(O)}$$

où V représente la vitesse de piégeage de l'oxygène ($\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), η désigne l'efficacité de purification (comprise entre 0 et 1, T désigne la température de piégeage à chaud (K), Ce, la teneur en oxygène en mg/kgNa, à l'entrée du piège froid, $\text{C}^*(\text{Tpf})$ la solubilité en oxygène à la température du point froid du piège en mg/kgNa, et D_{Na} le débit de sodium en $\text{kgNa} \cdot \text{s}^{-1}$;

- purification par « piège chaud » (effet « getter ») basé sur les capacités d'oxydation du matériau choisi (par exemple, un alliage zirconium-titane), lorsqu'il est placé en présence de sodium contenant une quantité d'oxygène donnée. Ce dernier procédé est généralement choisi lorsqu'il s'agit de purifier de petits volumes de sodium et lorsque le risque de dissolution du Na_2O , du fait d'une perte de la fonction de refroidissement dans le piège à froid, est inacceptable. Par exemple, l'alliage $\text{Zr}_{0,87}\text{-Ti}_{0,13}$ a été choisi pour le piégeage à chaud dans une boucle d'irradiation pour PHÉNIX [11] ; la cinétique et les conditions d'exploitation optimales ont été alors établies :

$$V = 41,26 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-40,3 \times 10^3 / \text{RT}) \cdot [\text{O}]$$

où V représente la vitesse de piégeage de l'oxygène, ($\text{kg(O)} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), T désigne la température de piégeage à chaud (K), R la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), [O] la teneur en oxygène en ppm dans le sodium.

Le piège froid est le procédé le plus utilisé pour la purification du sodium dans les réacteurs à neutrons rapides, du fait de ses avantages indéniables :

- l'oxygène et l'hydrogène, qui constituent les deux impuretés les plus importantes à piéger dans un réacteur rapide au sodium, peuvent être retenus dans le même composant ;
- une concentration en oxygène faible est facile à atteindre, la solubilité de l'oxygène (et celle de l'hydrogène également) étant très faible pour des températures proches du point de fusion ;
- une conception optimisée des pièges froids permet d'obtenir une efficacité et une capacité de rétention plus grandes (fig. 108) ;
- le piège froid peut être régénéré par extraction du garnissage seul, ou par traitement physique *in situ* grâce à un procédé approprié, fondé sur la redissolution des impuretés O et H et leur séparation, par exemple le procédé PRIAM, développé au Centre de recherche du CEA de Cadarache ;
- le piège froid peut aussi retenir d'autres impuretés, telles que les impuretés métalliques, même si l'efficacité est bien

moindre pour ces éléments que pour l'oxygène et l'hydrogène.

En plus du contrôle de l'oxygène durant l'exploitation normale, plusieurs recommandations ont été prises en compte pour le développement et l'exploitation des réacteurs rapides au sodium, afin de limiter le phénomène de corrosion accentué par l'oxygène dissous dans le sodium :

- approvisionnement en sodium extrêmement pur, de « qualité » nucléaire ;
- nettoyage du circuit primaire avant le remplissage au sodium (structures, gaz, etc.) ;
- mise en place d'une campagne de purification durant les opérations de démarrage du réacteur, suivie d'opérations de purification pendant la période d'exploitation du réacteur ;
- limitation de l'entrée d'impuretés (oxygène, humidité, etc.) dans le gaz de couverture par des moyens appropriés.
- surveillance continue de la qualité du sodium par rapport à la présence d'oxygène, au moyen d'instruments efficaces.

Les influences de la corrosion et des éléments interstitiels sur les matériaux actuels, dans les conditions opératoires classiques, apparaissent plutôt négligeables sur l'endommagement potentiel des structures, dans les conditions de fonctionnement des réacteurs RNR sodium construits à ce jour. Les phénomènes évoqués ci-dessus sont cependant relativement complexes, et le comportement de matériaux nouveaux candidats pour les futurs réacteurs devra être validé : les cinétiques de la corrosion localisée (incluant les phénomènes de fissuration par corrosion sous contrainte et de fragilisation par métal liquide), ainsi que celles de la corrosion généralisée ou uniforme devront être établies et introduites dans les modèles de simulation du comportement des matériaux et de transfert de contamination.

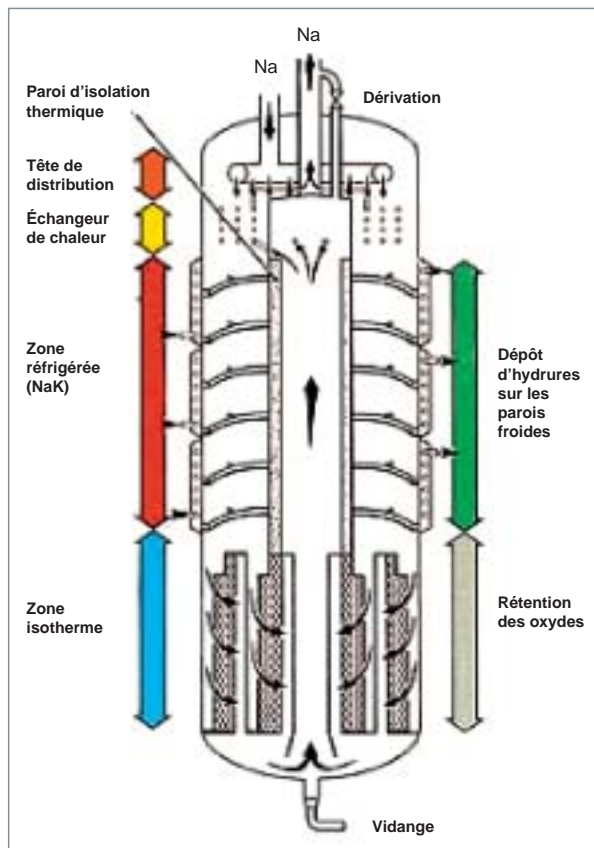


Fig. 108. Un nouveau concept de piège froid développé pour la purification du sodium de SUPERPHÉNIX [17].

La corrosion interne des aiguilles de combustible

Les réacteurs à neutrons rapides (RNR), à combustible composé d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium, ont toujours montré des effets plus ou moins significatifs de corrosion interne de la gaine métallique constituant la première barrière des aiguilles combustibles. Cet endommagement potentiel d'un certain nombre d'éléments combustibles composant le cœur du RNR constituait encore, à la fin des années 90, l'un des principaux écueils pour atteindre les objectifs du dernier projet de réacteur à neutrons rapides européen : EFR, soit un **taux de combustion*** de 190 GWj / tox et une dose de 190 **dpa*** [12].

En dépit des études conduites au CEA durant les deux dernières décennies du xx^e siècle, qui ont permis de mieux com-

prendre les mécanismes conduisant à cette corrosion interne et de cerner les paramètres jugés les plus influents, nous ne disposons pas encore, à ce jour, d'un modèle « mécaniste » qui permettrait d'extrapoler le comportement des aiguilles combustibles, vis-à-vis de ce problème de corrosion, pour les assignations ambitieuses du projet de réacteur de 4^e Génération SFR, soit 200 à 250 GWj/t_{ox} et 250 dpa* [13].

L'histoire de la corrosion des Éléments Combustibles Neutrons Rapides (ECNR) remonte au début des années 70. Lors du premier rechargement du combustible du réacteur RAPSODIE dans sa version FORTISSIMO (40 MWth), de nombreuses aiguilles combustibles ont été le siège de ruptures de gaine après seulement quelques jours d'irradiation. Ce type de rupture, qui est provoqué par une corrosion pénétrante de la gaine de type intergranulaire, a reçu le nom de « corrosion de jeunesse » (fig. 109).

C'est le fonctionnement à forte puissance linéique des aiguilles qui en a été l'élément déclencheur. Cette corrosion est due à une concentration en certains points de la gaine de produits de fission corrosifs (iode et tellure) corrélée à un régime thermique de l'oxyde élevé qui a permis leur relâchement. En raison des conditions thermodynamiques, ces produits de fission sont responsables de l'attaque chimique de l'acier de gaine aux joints de grains. Pour remédier à cette corrosion dévastatrice, la solution adoptée à l'époque et reprise plus tard pour le réacteur PHÉNIX a été de procéder à une « vaccination » du combustible. La méthode consiste à modérer le régime thermique du combustible pendant quelques jours pour limiter ainsi la migration des isotopes de l'iode et du tellure, le temps que ces derniers donnent naissance par décroissance radioactive au césium et au rubidium qui forment des composés stables avec les iodes et tellures « frais » (CsI et Cs₂Te). En conséquence de cette procédure, l'introduction de nouveaux assemblages lors d'un rechargement peut entraîner une



Fig. 109. Intense corrosion de jeunesse sans rupture de la gaine sur un élément combustible neutrons rapides irradié dans le réacteur RAPSODIE – FORTISSIMO.



Fig. 110. Forte corrosion due à une réaction oxyde-gaine (ROG) affectant sur 360° la gaine en acier 15-15 Ti écroui d'une aiguille PHÉNIX irradiée à très fort taux de combustion (17,2 at% soit 146 GWj/t_{ox}) - Arrachement d'un fragment de combustible au centre, lors de la préparation de l'échantillon.

réduction de la puissance du réacteur d'environ 5 à 10 % pendant quelques jours pour respecter la procédure de vaccination.

Le problème de la corrosion de jeunesse traité, l'augmentation progressive des performances des éléments combustibles, grâce à l'amélioration de la tenue des matériaux de gaine au gonflement (voir monographie sur le combustible), de nombreuses manifestations de « corrosion de fin de vie » ont alors été mises en évidence par des examens post-irradiation non destructifs (analyse par courants de Foucault) et destructifs (coupes métallographiques ciblées). Les deux principaux types de corrosion de fin de vie couramment observés dans les aiguilles combustibles ont été baptisés « ROG » (Réaction – Oxyde – Gaine), corrosion en volume qui se développe en regard de la colonne fissile dans sa moitié supérieure (fig. 110) et « RIFF » (Réaction à l'Interface Fissile-Fertile) localisée au voisinage immédiat de l'extrémité supérieure de la colonne fissile et au niveau de la cale UO₂ supérieure (fig. 111).

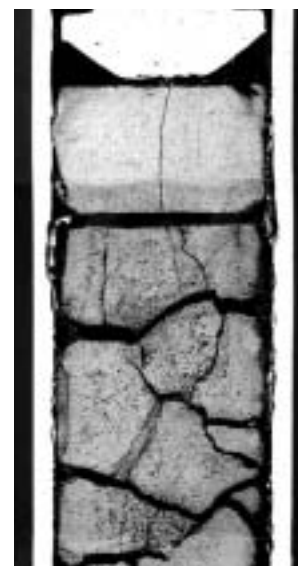


Fig. 111. Coupe métallographique axiale d'une corrosion à l'interface fissile-fertile (RIFF) sur une aiguille PHÉNIX à gaine en acier 15-15 Ti écroui irradiée à 13,3 at%, soit 115 GWj/t_{ox}.

La synthèse des observations expérimentales concernant les deux types de corrosion de fin de vie des aiguilles PHÉNIX a permis de montrer que la ROG et la RIFF peuvent être expliquées par un mécanisme de corrosion unique faisant jouer un rôle prépondérant au produit de fission tellure [14]. Ce dernier est libéré par réactions du tellure de césium (Cs_2Te), soit avec le molybdène de fission ou éventuellement présent comme élément d'alliage dans la gaine, soit avec le chrome, présent au titre d'élément d'addition majeur des matériaux de gaine. Ces réactions se produisent à l'interface entre combustible et gaine, dans certaines conditions : il faut que des quantités suffisantes de molybdène et de Cs_2Te soient localement présentes, et le potentiel oxygène du combustible doit être suffisamment élevé : $\Delta G(O_2)$ d'irradiation, d'environ - 500 kJ/mol, mais augmente avec le taux de combustion ; de fait, la zone critique du $\Delta G(O_2)$ définie ci-dessus permettant la création de tellure libre peut être atteinte dès un taux de combustion moyen aiguille de 5 à 6 at% (fig. 112).

Compte tenu du régime de fonctionnement généralement élevé des éléments combustibles pour réacteurs à neutrons rapides, la répartition axiale des composés de césium formés dans le combustible n'est pas homogène le long de la colonne fissile ; des dépôts se forment durant l'irradiation en certains points « froids » de celle-ci, à l'interface combustible gaine. Au droit de ces dépôts, la grande disponibilité de Cs_2Te , si les conditions favorables de températures, taux de combustion et potentiel d'oxygène sont réunies, va entraîner, par le jeu des réactions avec le molybdène et le chrome, des attaques localisées et susceptibles d'être profondes. Dans le cas des RIFF, cette condensation se produit en extrémité de colonne, au contact de la pastille fertile qui provoque un point froid (fig. 113). Dans le cas de la ROG, le transfert se produira depuis une zone de combustible subissant une surchauffe, en cours

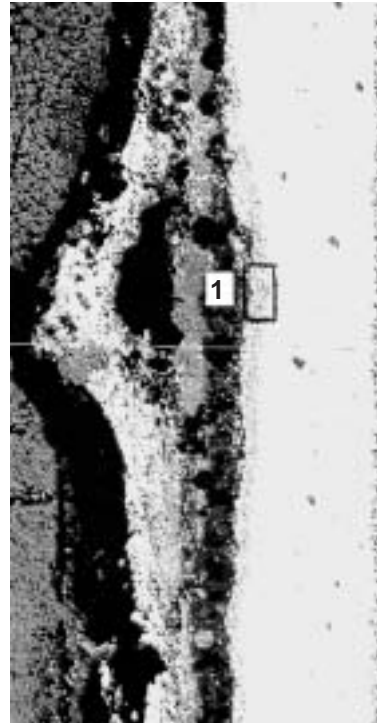


Fig. 113. Micrographie optique d'une RIFF montrant la pénétration importante de la corrosion ($e_{max} = 210 \mu m$) au droit de l'interface entre pastilles fissile et fertile (repère 1).

d'irradiation souvent provoquée par une déformation par gonflement de la gaine, vers la zone de colonne fissile immédiatement voisine et n'ayant subi ni cette surchauffe ni cette déformation.

L'identification des principaux paramètres influant sur la corrosion et la connaissance des mécanismes thermodynamiques et physico-chimiques qui la produisent ont permis de proposer des voies d'optimisation et des remèdes potentiels. Les fortes altérations de type ROG observées lorsque la gaine gonfle en partie basse sans se déformer dans la partie supérieure de la colonne fissile peuvent être sensiblement atténuées par l'utilisation de matériaux de gaine gonflant peu, tels les aciers ferritiques-martensitiques et, à plus long terme, par des alliages ferritiques-martensitiques à dispersion d'oxydes (ODS).

Les aiguilles de concept hétérogène axial : $UPuO_2/ UO_2/ UPuO_2$, qui ont fait l'objet du programme d'irradiation ZEBRE dans PHÉNIX ont montré un bon comportement vis-à-vis de la ROG, par rapport aux aiguilles à combustible homogène jusqu'à des taux de combustion de l'ordre de 13,5 at%. L'empilement combustible hétérogène s'avérerait un élément plutôt favorable pour limiter la corrosion interne des gaines. De même, la présence d'un empilement de pastilles fertiles au-dessus de la colonne fissile est bénéfique vis-à-vis de la RIFF, car il favorise un étalement de cette corrosion sur plusieurs centimètres de gaine, contrairement à ce qu'on observe sur les aiguilles ne comportant qu'une cale isolante d' UO_2 de quelques millimètres.

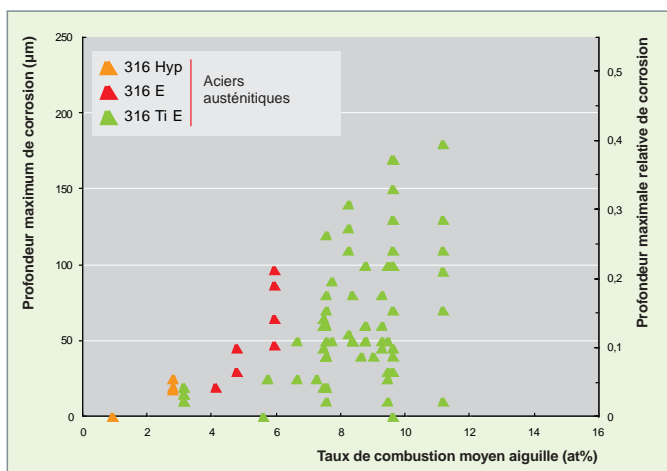


Fig. 112. Profondeurs maximales de corrosion interne de type « réaction oxyde-gaine » relevées à partir d'examen métallographiques d'aiguilles pour différents matériaux de gaine en acier austénitique (d'après la base de données BREF du département d'études des combustibles).

Quant aux remèdes, on peut les classer en deux grandes catégories :

- action sur le combustible oxyde mixte par l'introduction de « getters » pour limiter l'accroissement sous irradiation de son potentiel d'oxygène ;
- action sur la gaine par application d'un dépôt métallique résistant à l'attaque chimique du tellure.

La plupart des procédés testés à ce jour, pour l'un comme pour l'autre des remèdes, n'ont pas permis de trouver de solution garantissant l'absence ou la modération de la corrosion des gaines aux forts taux de combustion envisagés pour les systèmes de 4^e génération ; la poursuite d'études sur cette thématique accompagnées d'irradiations de confirmation sera nécessaire pour y parvenir.

La corrosion dans les réacteurs au plomb ou alliages de plomb

Les propriétés hydrauliques et thermiques du plomb liquide font de ce dernier un caloporteur moins performant que le sodium. Cependant, la forte réactivité chimique du sodium vis-à-vis de l'eau et de l'air rend les boucles sodium vulnérables aux fuites et aux ruptures de tuyauterie. Un réacteur rapide refroidi au plomb ne souffrirait pas de ce handicap, et c'est la raison pour laquelle ce type de réacteur a été sélectionné comme un des six concepts de réacteurs de quatrième génération du forum GEN IV. Le RNR Pb a, bien sûr, d'autres défauts : la corrosion par le plomb liquide est précisément un de ses talons d'Achille. Par ailleurs, le plomb ou ses alliages comme l'eutectique plomb-bismuth peuvent également être envisagés pour la boucle intermédiaire d'un réacteur rapide à sodium, ce qui présenterait l'avantage de ne pas mettre en contact thermique direct le sodium et l'eau du circuit secondaire. Enfin, l'**eutectique*** plomb-lithium est envisagé comme matériau de couverture fertile pour les réacteurs à fusion. Ces applications justifient une activité de recherche sur la corrosion par le plomb liquide et ses alliages. Cette dernière peut procéder selon différents mécanismes : dissolution du solide dans le métal liquide, formation de composés intermétalliques, pénétration intergranulaire du métal liquide dans le solide, fragilisation du solide par le liquide... En outre, en présence d'un gradient thermique, des phénomènes de dissolution-dépôt peuvent se produire, entraînant un transfert de matière entre les zones chaudes et les zones froides, et pouvant engendrer une dégradation sévère des matériaux en zone chaude, ainsi que des bouchages de l'installation en zone froide.

Dans le plomb et ses alliages, les matériaux de structure envisagés sont principalement des aciers austénitiques type 316L et des aciers martensitiques type T91 (tableau 6).

Tableau 6.

Composition des aciers de structure (% massique)								
Acier	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	V	Nb
T91	8,98	0,125	0,962	0,393	0,351	0,086	0,190	0,075
316L	17,0	11,66	2,7	1,53	0,42	0,022	-	-

Les études de corrosion réalisées dans le plomb, l'alliage Pb-Bi ou l'alliage Pb-17Li ont mis en évidence différents mécanismes de corrosion :

- dans le cas de l'alliage Pb-17Li, la corrosion procède par dissolution ;
- pour le plomb pur et l'alliage Pb-Bi, le mécanisme de corrosion varie suivant la teneur en oxygène dissous dans le métal liquide :
 - pour des concentrations en oxygène inférieures à une teneur minimale critique, la corrosion procède par dissolution de même que dans l'alliage Pb-17Li ;
 - pour des teneurs supérieures à cette teneur critique, une couche d'oxyde peut se former à la surface de l'acier. Les propriétés de cette couche dépendent du matériau, de la teneur en oxygène, de la température, de l'hydrodynamique... Dans certaines conditions, cette couche peut être protectrice et former une barrière contre la corrosion.

Des phénomènes de dissolution

Dans le cas d'un mécanisme de corrosion procédant par dissolution, deux étapes peuvent être considérées :

- une réaction globale de dissolution à l'interface solide-liquide qui résulte de deux réactions partielles opposées : réaction de dissolution et réaction de dépôt à l'interface ;
- le transfert de masse des espèces dissoutes depuis l'interface solide-liquide vers le sein du liquide : il résulte de la diffusion des espèces dissoutes à travers une couche limite de diffusion, puis du transport par convection dans l'alliage liquide. Ce type de transport s'appelle également « diffusion convective ».

Si le système est rigoureusement isotherme, et s'il n'y a pas de circulation de l'alliage liquide, son évolution cesse dès que la solubilité du métal dissous est atteinte dans l'alliage liquide ; le système est alors à l'équilibre. À l'exception du cas où la limite de solubilité est extrêmement élevée, ce qui condamne généralement l'utilisation industrielle du métal, la perte de matière ainsi calculée à partir de considérations purement thermodynamiques est modérée.

Cependant, dans la plupart des cas, le système n'est pas isotherme. La solubilité du métal croît avec la température ; ce dernier va donc avoir tendance à se dissoudre dans les zones



Fig. 114. Installation CICLAD pour l'étude expérimentale de la corrosion par les alliages de plomb, au département de physico-chimie (CEA Saclay).

chaudes et se déposer dans les zones froides. Les dégradations obtenues peuvent alors être très importantes. Pour évaluer les cinétiques de corrosion par ce processus, des boucles d'essai sont mises en œuvre où du métal solide est mis en contact avec de l'alliage liquide en circulation dans les conditions représentatives des conditions de fonctionnement attendues.

L'installation CICLAD (fig. 114) permet la réalisation de tels essais [15, 16]. Dans cette installation, un cylindre tournant est mis en œuvre au sein d'une boucle de circulation de métal liquide. Ce cylindre tournant présente l'avantage de pouvoir représenter des vitesses élevées de circulation en canalisation, dans des conditions hydrodynamiques contrôlées.

Une dissolution homogène du matériau est observée pour l'acier T91 et, plus largement, pour les aciers ferritiques / martensitiques (fig. 115a). Ce phénomène de dissolution est d'au-

tant plus important que la température et la vitesse de circulation sont élevées. La figure 115b montre la variation de la vitesse de corrosion, en fonction de la vitesse de circulation de l'alliage liquide (ou vitesse de rotation du cylindre suivant les cas). Nous observons une variation quasi linéaire de la vitesse de corrosion, ce qui confirme la limitation du processus de corrosion par la diffusion du fer dissous.

En effet, dans le cas où la vitesse de corrosion est limitée par la diffusion du fer métallique depuis l'interface métal / alliage liquide vers le milieu, la vitesse de corrosion s'exprime :

$$V_{\text{corrosion}} = K(C_i - C_0)$$

où K est le coefficient de transfert de masse ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et c_i la concentration à l'interface solide-liquide : dans tous les cas nous considérerons que la réaction globale de dissolution-dépôt à l'interface est à l'équilibre et nous supposerons que la concentration à l'interface est égale à la limite de solubilité de l'espèce dissoute dans l'alliage liquide : $c = c_s$ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), où c_0 est la concentration en espèce dissoute dans le volume d'alliage liquide. Si ce dernier est suffisamment renouvelé, nous pouvons considérer c_0 comme négligeable : $c_0 = 0$.

Le coefficient K dépend de la géométrie de l'écoulement considéré. Dans le cas du cylindre tournant, une étude réalisée par EISENBERG sur le transfert de masse d'éprouvettes cylindriques de nickel dans des solutions aqueuses alcalines a permis de déterminer une expression du coefficient de transfert de masse :

$$V_{\text{Eisenberg}} = 0,0487 d_{\text{cylindre}}^{0,4} D^{0,644} \omega^{0,70} \nu^{-0,344}$$

où ω : vitesse de rotation de l'électrode ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$), d_{cylindre} : diamètre extérieur du cylindre (m), ν : viscosité cinématique du fluide ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

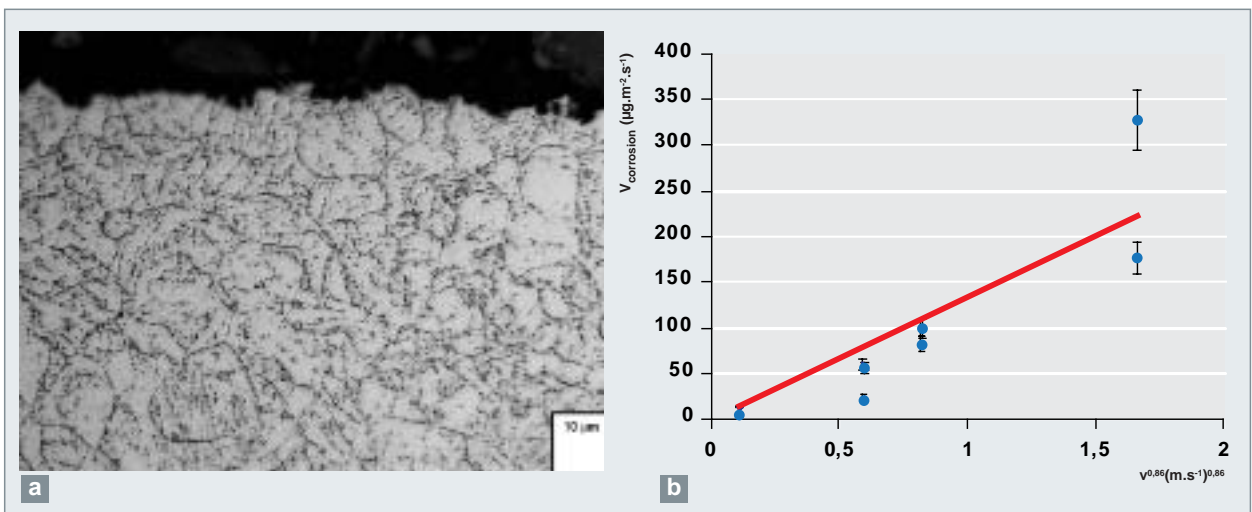


Fig. 115. a) Observation microscopique de l'acier T91 après immersion pendant 1 200 h dans l'alliage Pb-Bi à 470 °C avec une teneur en oxygène de 10^{-11} - 10^{-12} % mass. b) Variation de la vitesse de corrosion de l'acier martensitique T91 à 470 °C, en fonction de la

vitesse de circulation de l'alliage liquide Pb-Bi. D'après ce diagramme, aux vitesses de fluide typiquement envisagées dans une boucle de fluide caloporteur, la vitesse de dissolution de l'acier serait de l'ordre d'une fraction de mm par an.

Concernant l'écoulement en canalisation, nous utilisons parmi les différentes équations proposées dans la littérature celle développée par BERGER et HAU :

$$K_{B-H} = 0,0165v^{0,86}d_{\text{tube}}^{-0,14}v^{-0,530}D^{0,670}$$

où v : vitesse de circulation de l'alliage liquide ($m.s^{-1}$), d_{tube} : diamètre hydraulique (m).

Il est donc possible, à partir de ces équations exprimant les coefficients de transfert de masse, de relier la vitesse de corrosion à la vitesse d'écoulement de l'alliage liquide, quelle que soit la géométrie d'installation considérée.

L'acier inoxydable 316L subit, lui, une dissolution sélective (fig. 116). En effet, du fait de la solubilité très élevée du nickel dans le plomb et les alliages de plomb, il se dissout préférentiellement, entraînant à la surface de l'acier la formation d'une couche ferritique poreuse constituée d'un réseau de canaux remplis d'alliage liquide. Des analyses ont mis en évidence un appauvrissement très important en nickel, ainsi qu'en chrome et manganèse, et un enrichissement en fer [17, 18].

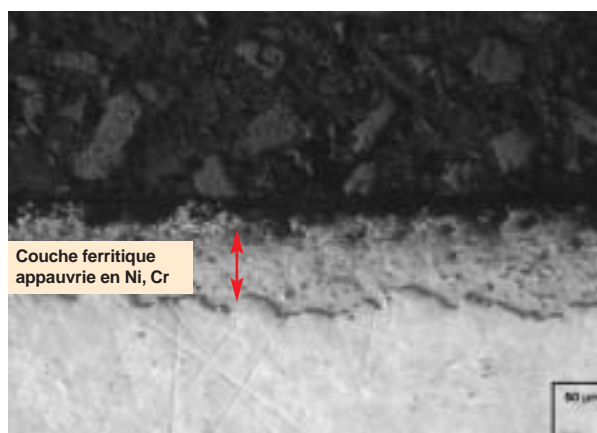


Fig. 116. Acier 316L, après immersion 3 000 h à 500 °C dans Pb-Bi, à une teneur en oxygène de $7 \cdot 10^{-8}$ % mass.

L'utilisation de l'acier 316L non protégé est limitée dans l'alliage Pb-17Li, dans le plomb pur comme dans l'alliage Pb-Bi (lorsque la teneur en oxygène dissoute est faible) à des températures modérées (inférieures à environ 350 °C) où il ne subit pas de dissolution significative. Il en est de même pour les aciers ferritiques / martensitiques, et cela dans des gammes de vitesses de circulation qui n'entraînent pas de vitesses de corrosion importantes.

Si les températures sont plus élevées (supérieures à environ 400-450 °C), les vitesses de dissolution des aciers deviennent inacceptables : il faut alors envisager une protection des matériaux pour assurer leur tenue à la corrosion. Cette protection peut être réalisée soit par des revêtements externes, soit par le biais d'un contrôle *in situ* de la chimie de l'alliage liquide.

Des phénomènes d'oxydation

L'un des moyens de protection des matériaux vis-à-vis de la corrosion dans le plomb pur et l'alliage Pb-Bi fait appel à la formation *in situ* d'une couche d'oxyde protectrice à la surface des matériaux (aciers austénitiques ou martensitiques). En effet, dans ces alliages, il est possible, en contrôlant finement la teneur en oxygène dissous, d'assurer la formation d'une couche d'oxyde protectrice à la surface du solide tout en évitant la précipitation d'oxyde de plomb au sein du métal liquide. Un contrôle strict et des mesures fines de la teneur en oxygène dans l'ensemble de l'installation sont cependant des conditions nécessaires au succès de cette méthode. Afin de garantir la tenue et la résistance de ces couches d'oxyde, il faut d'abord comprendre leur mécanisme de formation, puis modéliser la cinétique d'oxydation afin de prévoir le comportement à long terme des aciers dans des conditions données.

Le CEA, en partie en collaboration avec le centre de recherche russe IPPE (*Institute of Physics and Power Engineering Russie*), a réalisé des essais d'oxydation sur des aciers austénitiques (316L : Fe-17, 3Cr-12, 1Ni-2,3Mo) et martensitiques Fe-9Cr-1Mo (T91) Fe-12Cr (EP823) et Fe-10, 3Cr (Manet II) dans l'alliage liquide Pb-Bi, stagnant et circulant, contenant différentes teneurs en oxygène dissous, à différentes températures [18, 19].

Les aciers martensitiques Fe-9Cr ont été plus particulièrement étudiés, dans la mesure où ils sont considérés comme matériau candidat de la fenêtre de la cible de spallation des réacteurs hybrides.

Dans tous les cas observés dans la littérature et au CEA, une couche d'oxyde duplex se forme au contact de l'acier (fig. 117) : elle est constituée d'une couche interne de spinelle Fe-Cr surmontée d'une couche externe de magnétite au contact de l'alliage liquide. La nature de ces deux couches est identique, quelles que soient les températures d'essais (comprises entre 470 °C et 600 °C). La stœchiométrie du spinelle Fe-Cr a été identifiée sur le T91 oxydé dans l'eutectique Pb-Bi à 470°C, dans l'alliage liquide 36Pb-64Bi à 460 °C et dans l'alliage liquide 26Pb-74Bi à 634 °C pour de faibles durées d'oxydation (inférieures à 700 heures). Dans tous les cas, elle est égale à $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$ et reste constante au cours de l'oxydation. Il est à souligner que la même structure et les mêmes stœchiométries des couches d'oxyde ont été observées dans le cas de l'oxydation du T91 dans le bismuth liquide saturé en oxygène à 470 °C.

La couche de magnétite semble poreuse, et des pénétrations de plomb sont observables par microscopie électronique à balayage (fig. 117). Des traces de plomb sont aussi discernables dans la couche de spinelle Fe-Cr, qui semble cependant plus dense.

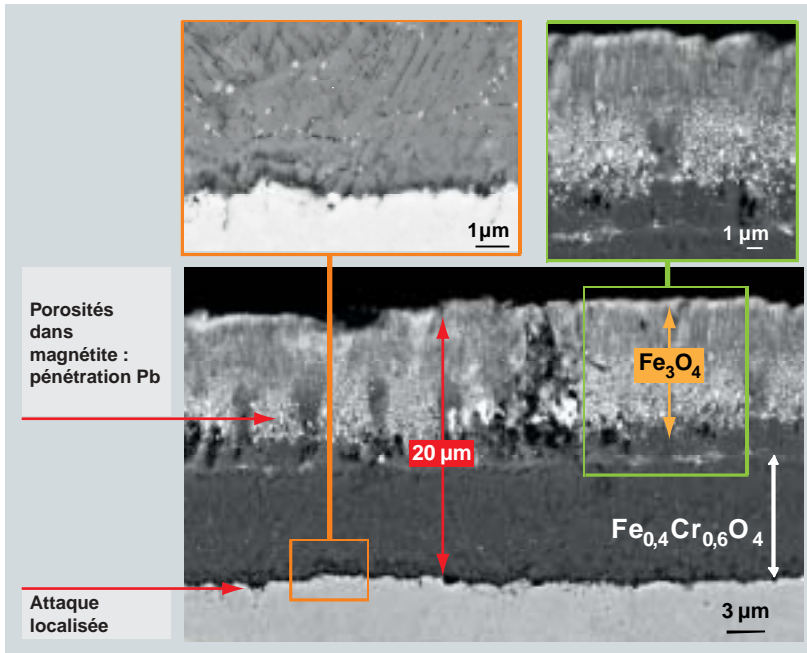


Fig. 117. Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse d'un échantillon d'acier T91 immergé 3 600h dans un alliage de Pb-Bi saturé en oxygène à 470°C.

Lorsque la température est supérieure à 550 °C, une oxydation interne se produit avec des précipités d'oxyde enrichis en chrome, localisés le long des joints de grains. Ces précipités sont observables sous la couche de spinelle Fe-Cr et parfois sous la couche de magnétite.

Le rapport d'épaisseur entre les couches de spinelle Fe-Cr et de magnétite est le même, quelles que soient les températures testées (460-600 °C), la teneur en oxygène et la durée d'oxydation.

Des cinétiques expérimentales de croissance des couches d'oxyde dans l'alliage Pb-Bi stagnant ou circulant ont été obtenues au CEA [20, 21], pour les différents aciers à différentes températures (de 300 à 600 °C) et différentes teneurs en oxygène. Les cinétiques obtenues sur de longues durées d'oxydation ont une évolution parabolique suggérant que la croissance des couches est limitée par un processus diffusionnel.

Des expériences d'oxydation successives de l'acier T91, effectuées au CEA (en collaboration avec l'université technologique de Compiègne) en milieu Pb-Bi liquide à 470 °C, avec différents isotopes de l'oxygène, ont montré que :

- la croissance de la couche de magnétite s'effectue à l'interface magnétite / Pb-Bi impliquant une diffusion du fer à travers la couche d'oxyde ;

- la couche de spinelle Fe-Cr croît à l'interface T91 / spinelle Fe-Cr, impliquant une diffusion de l'oxygène jusqu'à cette interface.

Par ailleurs, la cinétique de croissance et la morphologie des couches d'oxyde obtenues par l'oxydation d'aciers Fe-9Cr dans l'alliage Pb-Bi ressemblent à celles observées dans l'eau et la vapeur d'eau à haute température. Elle a conduit à supposer que les mécanismes de croissance de ces couches devaient être similaires. Le mécanisme principalement proposé dans la littérature pour expliquer l'oxydation des aciers Fe-Cr est nommé « *available space model* » (modèle de l'espace disponible). Ce mécanisme suggère que la croissance des deux couches d'oxyde est limitée par la diffusion cationique du fer dans les couches et que

l'oxygène diffuse jusqu'à l'interface acier / oxyde, sous forme moléculaire dans des nano-canaux traversant la couche d'oxyde.

De nombreuses considérations appuyées sur la littérature (« *available space model* »), des simulations et des expériences ont conduit à proposer le mécanisme suivant pour l'oxydation de l'acier T91 dans l'alliage Pb-Bi saturé en oxygène :

La couche de magnétite croît à l'interface oxyde / alliage liquide par diffusion du fer à travers le réseau de la couche d'oxyde. Le départ des atomes de fer du T91 vers l'interface externe crée des lacunes dans le T91. Ces lacunes s'accumulent à l'interface T91/spinelle Fe-Cr, sous forme de nano-cavités (fig. 118 a). L'oxygène, dont le transport n'est pas limitant à travers les nano-canaux, pénètre dans ces nano-cavités afin d'oxyder directement le T91. Aussi, une fois formées, ces nano-cavités se remplissent du produit de la réaction entre le T91 et l'oxygène, c'est-à-dire le spinelle Fe-Cr (fig. 118 a). Lorsqu'une nano-cavité est remplie, l'oxygène ne peut plus atteindre le T91, car le canal est bouché et la réaction d'oxydation s'interrompt (fig. 118 b). Autrement dit, la croissance du spinelle Fe-Cr s'arrête. Il faut attendre que d'autres nano-cavités se forment (par diffusion du fer) pour permettre la crois-

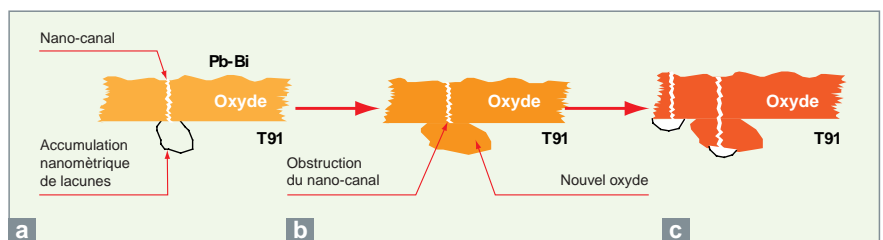


Fig. 118. Mécanisme d'oxydation de l'acier T91 par l'alliage Pb-Bi liquide.

sance du spinelle Fe-Cr (fig. 17 c). Ainsi le spinelle Fe-Cr croît dans le volume de consommation du métal, conformément à l'« *available space model* ». Sa croissance n'est pas limitée par l'apport d'oxygène, mais par la cinétique de formation des nano-cavités, c'est-à-dire par la cinétique de diffusion des lacunes dans l'oxyde. Une simulation a été effectuée en considérant ce mécanisme. Les résultats de cette simulation à 470 °C et à 600 °C sont représentés avec les points expérimentaux sur la figure 119.

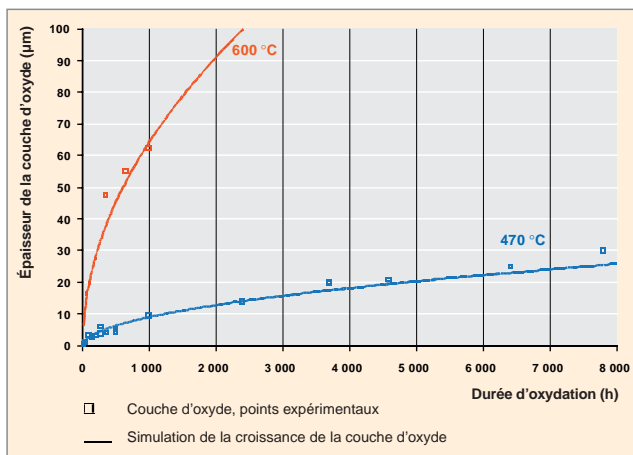


Fig. 119. Simulation des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde à 470 et 600 °C. Comparaison avec les points expérimentaux.

La figure 119 montre que la simulation rend compte de la cinétique de croissance des couches d'oxyde dans l'alliage Pb-Bi saturé en oxygène aux deux températures d'essais. Ces résultats permettent d'appuyer la proposition de mécanisme. Cependant, afin de prédire la cinétique d'oxydation de l'acier T91 dans les alliages de plomb, dans le but de dimensionner et de sélectionner les aciers de structure des réacteurs, le modèle d'oxydation doit être applicable à d'autres conditions expérimentales. Aussi, des essais d'oxydation sont-ils actuellement en cours dans différents alliages de plomb-bismuth (différentes proportions de plomb dans l'alliage), sur une gamme de température comprise entre 400 °C et 600 °C et pour différentes teneurs en oxygène dissous. Les résultats expérimentaux de ces essais seront confrontés à la simulation.

Par ailleurs, ces études sur les mécanismes d'oxydation dans l'alliage Pb-Bi permettent de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation en milieu eau et vapeur d'eau, en raison de la proximité des morphologies des couches d'oxyde et de leurs cinétiques de croissance.

Contrôle de la teneur en oxygène dissous

Le contrôle de la teneur en oxygène dissous dans les alliages de plomb liquide a pour but de créer les conditions thermodynamiques nécessaires à la formation d'une couche d'oxyde

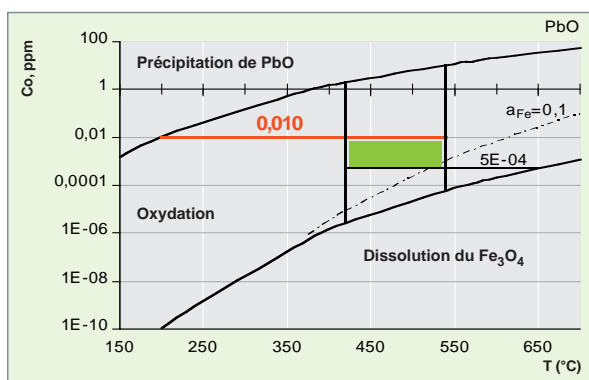


Fig. 120. Domaine admissible de concentration en oxygène pour l'eutectique de plomb-bismuth d'un caloporteur primaire (420 °C-540 °C), identifiant les zones de précipitation de PbO, d'oxydation et de dissolution homogène de l'acier. La zone admissible correspond à la section en vert, délimitée par les lignes verticales (température des collecteurs froid et chaud), et horizontales correspondant aux concentrations limites en équilibre avec la formation d'oxyde de plomb à la température de paroi la plus froide (200 °C-0.01 ppm), et de dissolution d'oxyde de fer à la température de paroi la plus chaude du système (650 °C-5.10⁻⁴ ppm).

protectrice à la surface de l'acier de structure, oxyde de fer et de chrome, réduisant ainsi sa cinétique de corrosion en faisant passer le matériau de son domaine de dissolution à son domaine d'oxydation dans cet environnement. Cette couche s'apparente à la réalisation *in situ* d'une barrière au transfert de matière, réduisant ainsi très significativement la diffusion des éléments d'alliages et, en premier lieu, du fer, vers le liquide. Un contrôle strict de la teneur en oxygène dans l'ensemble de l'installation est cependant la condition nécessaire au succès de cette méthode.

En outre, l'activité en oxygène dissous doit être pilotée dans une fenêtre d'exploitation relativement étroite (fig. 120), permettant à la fois une teneur en oxygène supérieure au seuil de formation de l'oxyde de fer, condition requise pour la protection des structures, mais inférieure à la solubilité de l'oxyde de plomb (PbO), conduisant à la précipitation de cristaux solides, susceptibles soit de se déposer sur les parois des échangeurs de chaleur, soit d'obstruer partiellement, voire totalement, des sections de passage rétrécies, réduisant la puissance d'extraction de chaleur du système et, ainsi, ses performances [22].

La mesure de l'oxygène dissous peut s'effectuer avec une sonde électrochimique [23], à partir d'un électrolyte solide (zirconium yttrée), conducteur ionique spécifique, qui permet de séparer en deux compartiments une référence, constituée par un couple métal / oxyde ou de l'air, et le milieu à mesurer (fig. 121). La mesure de la force électromotrice à courant nul par ce type de montage permet de remonter à la concentration en oxygène via la relation de Nernst :

$$E_{th} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P_{O_2(ref.)}}{P_{O_2}}$$

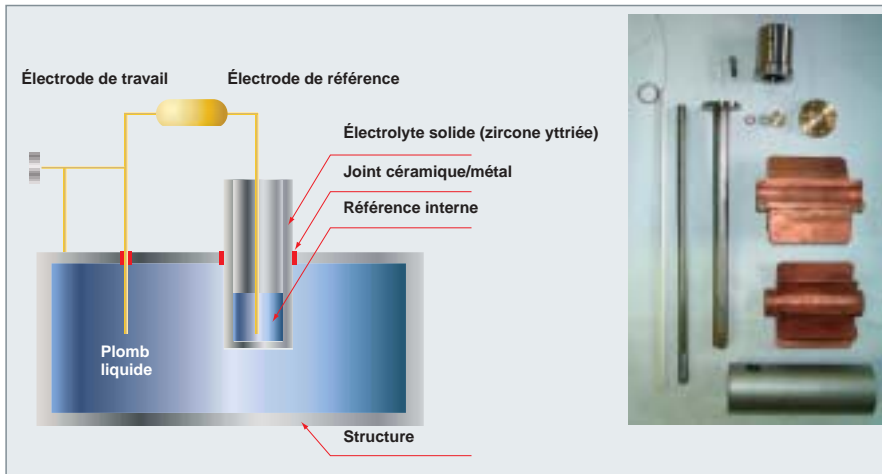


Fig. 121. Sonde développée au CEA pour le contrôle de la teneur en oxygène dans le plomb liquide [3].

Nous pouvons accéder ainsi à une mesure en continu de niveaux de concentration très faibles.

Une méthode d'étalonnage en creuset statique, fondée sur la recherche du point de saturation, et systématiquement appliquée pour toutes les sondes, a permis de déterminer des droites de fonctionnement normalisées pour les sondes à référence $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$, et $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$, jugées plus précises que celles issues d'un calcul théorique. L'ensemble des essais de validation en pots statiques ou sur boucles permet de définir les principales caractéristiques de fonctionnement de ces sondes : basse température ($T > 350\text{ °C}$), très faibles teneurs ($< 10^{-10}$ ppm), temps de réponses faibles, bonne reproductibilité ainsi que des durées de vie pouvant dépasser plusieurs milliers d'heures. Les principales limites concernent la fiabilité de ces sondes : dérive du signal sur le long terme et relative fragilité de l'électrolyte solide. La mesure de l'oxygène dissous dans l'eutectique de plomb-bismuth peut ainsi être considérée comme validée à l'échelle des boucles d'essais. Cependant, une meilleure fiabilité est encore requise pour envisager son emploi sur un système nucléaire. Par ailleurs, des méthodes d'étalonnage en ligne permettraient d'estimer régulièrement la dérive, et amélioreraient significativement la confiance dans la mesure.

Corrosion dans le plomb et ses alliages – Revêtements protecteurs

La protection contre la corrosion dans le plomb liquide et ses alliages peut être réalisée soit *in situ*, par formation d'une couche d'oxyde à la surface des aciers avec contrôle de la teneur en oxygène dans le plomb et ses alliages, comme vu précédemment, soit par l'utilisation de revêtements protecteurs ou par formation d'alliages de surface [24-29].

Concernant les revêtements protecteurs et alliages de surface, différents procédés sont considérés : formation d'alliages de surface contenant des éléments comme Al ou Si qui forment des couches d'oxyde stables à de faibles teneurs en oxygène (très inférieures à celles nécessaires pour oxyder *in situ* les matériaux de structure), revêtements constitués d'oxydes, nitrures, carbures et revêtements avec des alliages type FeCrAlY, revêtements avec des matériaux résistants à la corrosion dans le plomb et ses alliages comme le W, le Mo et le Nb.

Parmi ces différents moyens de protection, ceux qui apparaissent aujourd'hui les plus prometteurs en termes de résistance à la corrosion, et aboutis, en termes de procédé industriel, sont :

- les procédés permettant la formation d'alliages de surface contenant de l'aluminium : la pack-cémentation, reposant sur un processus de diffusion de l'élément d'addition (Al), a été étudiée pour les aciers austénitiques et développée pour les aciers martensitiques au CEA et le procédé GESA, développé par le Centre de recherches de Karlsruhe (FZK), selon une technique de faisceau d'électrons pulsé ;
- les procédés de revêtement de FeCrAlY réalisés par le procédé GESA.

Au CEA, les revêtements étudiés sont réalisés par pack-cémentation. Ils ont été initialement développés et étudiés dans le cadre des programmes liés à la fusion pour la réalisation de barrières de perméation au tritium, et leur tenue en environnement Pb-17Li a donc été étudiée.

Pour les aciers austénitiques type 316L, le procédé d'aluminisation par pack-cémentation est un procédé industriel, il consiste en :

- un traitement de dépôt, en présence du ciment à 750 °C pendant 1h40 ;
- une étape de diffusion sous argon pendant 6 heures, à 900 °C .

Le revêtement ainsi obtenu (fig. 122) d'épaisseur de l'ordre de $50\text{-}60\text{ }\mu\text{m}$ est constitué de deux couches.

La couche externe est d'une épaisseur uniforme de l'ordre de $20\text{ }\mu\text{m}$. Elle est constituée des éléments constitutifs de l'acier avec de l'aluminium et de l'oxygène. La teneur en aluminium est supérieure à celle de la couche interne qui est, elle, plus riche en Cr. À l'interface entre les deux couches, de nombreux

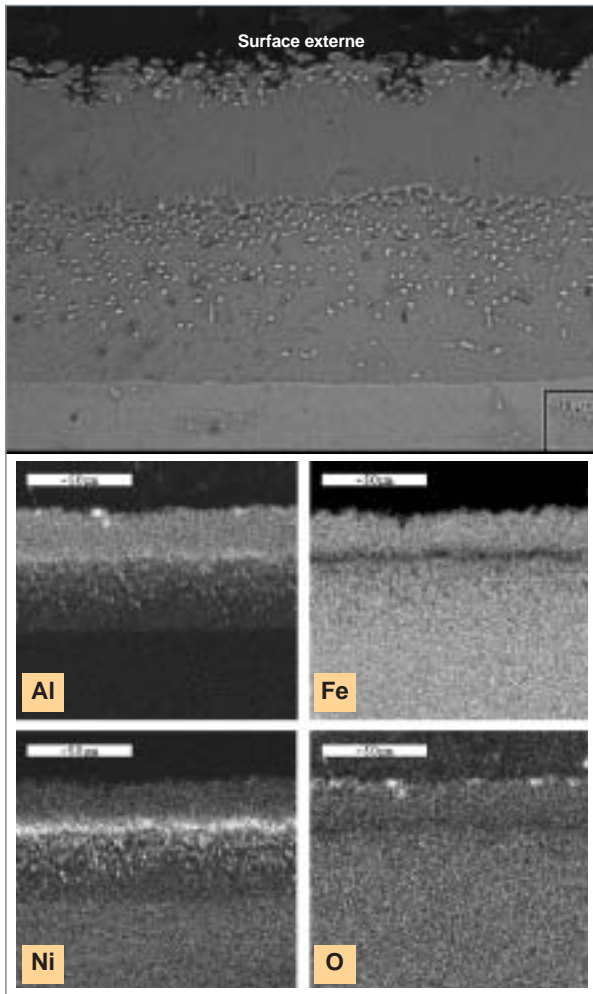


Fig. 122. Images MEB et cartographies X d'une coupe transverse de l'acier austénitique 316L, après formation d'un revêtement aluminisé par pack-cémentation.

précipités riches en Ni et Al sont observés, leur densité diminue lorsque nous nous rapprochons de la matrice. Un enrichissement en Al et O est également observé sur une fine couche (5-10 μm) en surface du revêtement. La figure 123 montre le profil microsonde correspondant.

Pour les aciers martensitiques, dans la mesure où aucun procédé industriel n'était disponible, différents procédés de revêtement ont été étudiés par le CEA / Grenoble. Les objectifs étaient :

- de réaliser un dépôt Fe-Al à une température inférieure ou égale à 750 °C (température de revenu du matériau) pour éviter toute modification des propriétés mécaniques du matériau et pour éviter la formation de phases intermétalliques fragiles ;
- d'obtenir un dépôt avec une couche d'extrême surface constituée d'alumine.

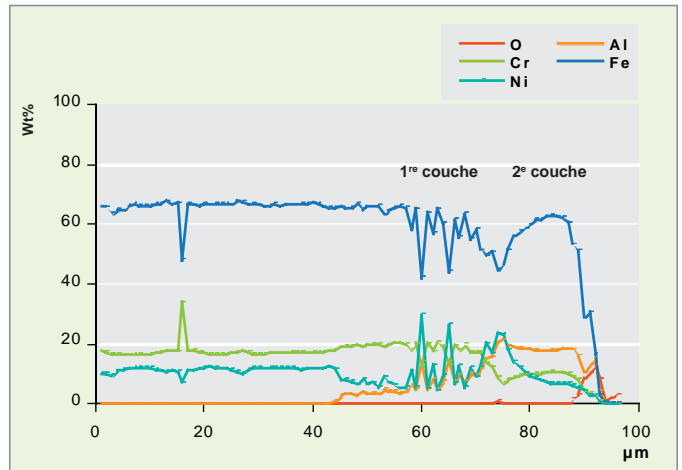


Fig. 123. Profil microsonde de l'acier austénitique 316 revêtu par pack-cémentation.

Trois procédés ont été étudiés :

- dépôt d'un alliage Fe-Al par pack-cémentation : décomposition thermique à 750 °C pendant une heure, en présence du ciment ;
- dépôt de l'alliage Fe-Al par pack-cémentation, suivi d'une oxydation *in situ* à 750 °C pendant une heure pour assurer la formation d'une couche d'alumine en surface ;
- dépôt de l'alliage Fe-Al par pack-cémentation suivi du dépôt d'alumine par Pyrosol (traitement à 370 °C pendant une heure).

L'épaisseur de ces revêtements, incluant une zone de diffusion d'aluminium au sein de l'acier, est comprise entre 40 et 120 μm , suivant le procédé.

Pour les trois différents procédés, les revêtements obtenus sont similaires. Une fine couche d'alumine (environ 1 μm) est observée en partie externe, dans tous les cas. Puis sur une épaisseur de 10-20 μm , nous observons la présence de différentes phases métalliques : Fe, FeAl, Fe₃Al mélangées dans les cas *b*) et *c*) à de l'alumine et de l'hématite. La figure 124 montre le revêtement formé sur l'acier martensitique T91 avec le procédé *b*).

Les résultats des essais de corrosion dans le plomb et ses alliages montrent que :

- dans l'alliage Pb-17Li, après contact avec l'alliage entre 400-450 °C pendant 15 000 heures, à un débit de circulation compris entre 50 et 100 L.h⁻¹, le revêtement réalisé sur un acier austénitique est toujours intact et son épaisseur inchangée. Le comportement du revêtement aluminisé en contact avec l'alliage liquide Pb-17Li s'avère donc très satisfaisant ;

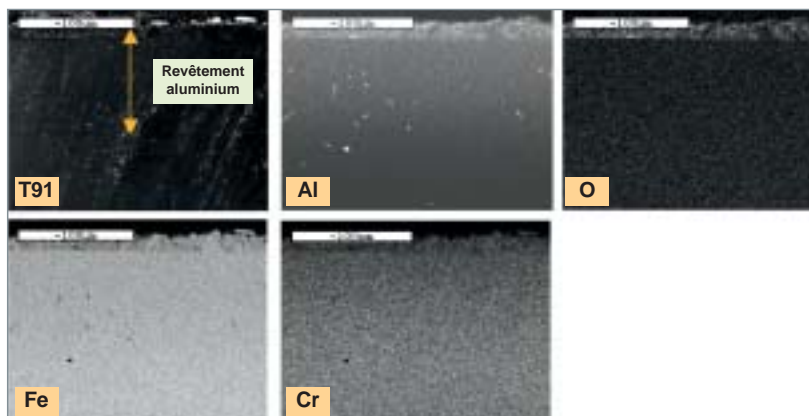


Fig. 124. Images MEB et cartographies X d'une coupe transverse de l'acier martensitique T91 après revêtement par pack-cémentation.

- dans l'alliage Pb-Bi stagnant, jusqu'à 500 °C quelle que soit la teneur en oxygène, un très bon comportement du revêtement est observé avec les aciers austénitiques et martensitiques, de même jusqu'à 600 °C pour des teneurs en oxygène supérieures à 10^{-8} % mass. À 600 °C, pour les teneurs en oxygène faibles ($< 10^{-8}$ %mass.), une dégradation importante du revêtement se produit ;
- dans l'alliage Pb-Bi en circulation, des dommages localisés apparaissent à 600 °C, quelle que soit la teneur en oxygène dans l'alliage liquide. Cette altération est attribuée à des zones de turbulence.

Les aciers protégés par formation d'un alliage de surface avec de l'aluminium par le procédé GESA possèdent également un bon comportement vis-à-vis de la corrosion ; ce procédé a été testé sur des aciers austénitiques et martensitiques qui montrent un bon comportement en corrosion dans le plomb et l'alliage Pb-Bi stagnant jusqu'à 650 °C pour des teneurs en oxygène entre 10^{-4} et 10^{-6} % massique.

Ces différents moyens de protection qui se sont avérés efficaces vis-à-vis de la corrosion par le plomb et ses alliages sont encore à étudier de façon plus approfondie, du point de vue de leur comportement à long terme, de leur tenue mécanique et de leur résistance à l'irradiation.

En résumé, il paraît utile de mettre en perspective les problèmes de corrosion par les métaux liquides envisagés pour des applications nucléaires. La corrosion par le sodium liquide apparaît maîtrisable : il suffit de maintenir dans le bain une teneur en oxygène aussi basse que possible pour limiter la vitesse de corrosion à des valeurs très faibles. Les phénomènes de dissolution y sont également négligeables, moyennant le maintien d'une température inférieure à 570 °C. La difficulté majeure à prendre en compte est le risque de corrosion fissurante induite par la présence de soude aqueuse produite

en cas d'entrée d'air humide, lors d'opérations de maintenance ou de réparation. Ce risque est maîtrisé grâce à la mise en œuvre de procédures d'intervention adaptées. Cette maîtrise globale est à ranger parmi les avantages de la filière « sodium ».

En revanche, la corrosion par les alliages de plomb liquide apparaît comme un véritable problème, qui imposera à terme l'utilisation de matériaux revêtus, ainsi que le maintien dans le bain d'une teneur en oxygène très contrôlée. Malgré des progrès

importants, la maîtrise des phénomènes de corrosion dans ce milieu n'est pas encore totalement acquise, et c'est là un des handicaps importants de la « filière plomb ».

► Références

- [1] C.A.P. HORTON and B.H. TARGETT, « *The creep rupture behaviour of fast reactor steels, welds and transition joints in flowing sodium: a review of CEBG results* », pp. 513-1 to 513-10, Fourth International Conference on liquid metal engineering and technology, 17-21 October 1988, tome 2.
- [2] M.P. MISHRA *et al.*, « *Microstructural aspects of creep-rupture life of Type 316L(N) stainless steel in liquid sodium environment* », Journal of Nuclear Materials 200 (1993), pp. 244-255.
- [3] J.P. HILDITCH, J.R. HURLEY, P. SKELDON, D.R. TICE, *The liquid metal embrittlement of iron and ferritic steels in sodium*, Corrosion science, Vol. 37, N°3, pp 445-454, 1995.
- [4] P. SKELDON, J.P. HILDITCH, J.R. HURLEY and D.R. TICE, « *The liquid metal embrittlement of 9Cr steel in sodium environments and the role of non-metallic impurities* », Corrosion science, vol. 36, n°4, pp. 593-610, 1994.
- [5] H.U. BORSTEDT and L. CHAMPLEIX, « *Corrosion in fast breeder reactors* », EFC publication n°1, The Institute of Metals, 1989, ISBN 0-901462-73-X.
- [6] F. MASSE and G. ROUVIÈRE, « *Activation, corrosion and contamination in Fast Breeder Reactors Validation of models with experimental data* ». Conference on liquid metals systems. Karlsruhe, 1993, March 16-18, Plenum Press New-York and London.
- [7] A.W. THORLEY, A. BLUNDELL, S.A. BARDSLEY and R. LLOYD, 4th International Conference on Liquid Metal Engineering and Technology, Avignon, France, octobre 1988 (ed SFEN F75724 Paris, vol. 3)
- [8] J. SANNIER, J. PAIDASSI and J. DIXMIER, « *Decarburation des aciers ferritiques dans le sodium en circulation entre 475 et 550 °C* », Journal of nuclear materials, 55 (1975), pp. 169-176.
- [9] J. SANNIER, J. PAIDASSI, J. DIXMIER, D. LECLERCQ and O. KONOVALTSCHIKOFF (1975), « *Decarburation des aciers ferritiques dans le sodium en circulation entre 475 et 550 [degree sign] c* », Journal of Nuclear Materials, vol. 55 (2), p. 169.

[10] C. LAIGE, P. BAQUE, J. WALIERS, K. SCHILLINGS and H. RUNGE, « *FBR primary sodium chemistry control: control approach and experience* », Kyoto Conference, 1991.

[11] C. LATGE and S. SELLIER, « *Oxidation of zirconium-titanium alloys in liquid sodium: validation of a hot trap, determination of the kinetics* », Material behaviour and physical chemistry in Liquid Metal Systems 2, Edited by H.U. Borgstedt, Plenum Press, 1993.

[12] European Fast Reactor 98 : Outcome of Design Studies EFR Associates FRAMATOME.

[13] P. ANZIEU et coll., « *The CEA contribution to the Gen IV Sodium Fast Reactor (SFR)* », Proceedings of the Global 2003 ANS Conference, New Orleans, Louisiana, November 16-20, 2003.

[14] J.-L. RATIER, « *Phénomènes de corrosion des gaines d'éléments combustibles de réacteurs à neutrons rapides* », EUROPCOR, juin 1992, Finlande.

[15] F. BALBAUD-CÉLÉRIER and A. TERLAIN, « *Influence of the Pb-Bi hydrodynamics on the corrosion of T91 martensitic steel and pure iron* », Journal of Nuclear Materials 335 (2004), pp. 204-209.

[16] F. BALBAUD-CÉLÉRIER and F. BARBIER, « *Investigation of models to predict the corrosion of steels in flowing liquid lead alloys* », Journal of Nuclear Materials, 289 (2001), pp. 227-242.

[17] F. BARBIER, F. BALBAUD, Ph. DELOFFRE and A. TERLAIN, « *Corrosion behaviour of materials in a liquid Pb-Bi spallation target* », Global 2001, Paris, France (2001).

[18] F. BARBIER and A. RUSANOV, *J. Nucl. Mat.*, 296, 2001, p. 231.

[19] F. BALBAUD-CÉLÉRIER, P. DELOFFRE, A. TERLAIN and A. RUSANOV, *J. Phys. IV*, France, 12, 2002, Pr 8, p. 177.

[20] L. MARTINELLI, thèse de doctorat, université Paris VI, 2005.

[21] F. BALBAUD-CELIERIER, L. MARTINELLI, A. TERLAIN, A. N'GOMSIK, S. SANCHEZ and G. PICARD, *Mater Science Forum*, 461- 464, 2004, p. 1091.

[22] J.L. COUROUAU and J.L. ROBIN, « *Chemistry control analysis of lead alloys systems to be used as nuclear coolant or spallation target* », Journal of nuclear materials, vol. 335, 2004, pp. 264-269.

[23] J.L. COUROUAU, « *Electrochemical oxygen sensors for on-line monitoring in lead-bismuth alloys: status of development* », Journal of nuclear materials, vol. 335, 2004, pp. 254-259.

[24] J.-B. VOGT, A. VERLEENE, I. SERRE, F. BALBAUD-CÉLÉRIER, L. MARTINELLI, A. TERLAIN, *Understanding the liquid metal assisted damage sources in the T91 martensitic steel for safer use of ADS*, *Engineering Failure Analysis*, 14 (2007), pp. 1185-1193.

[25] L. MARTINELLI, F. BALBAUD-CÉLÉRIER, A. TERLAIN, S. DELPECH, G. SANTARINI, J. FAVERGEON, G. MOULIN, M. TABARANT and G. PICARD, « *Oxidation mechanism of a Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy (Part I)* », *Corrosion Science*, 50 (2008), pp. 2523-2536.

[26] L. MARTINELLI, F. BALBAUD-CÉLÉRIER, A. TERLAIN, S. BOSONNET, G. PICARD and G. SANTARINI, « *Oxidation mechanism of an Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy at 470 °C (Part II)* », *Corrosion Science*, 50 (2008), pp. 2537-2548.

[27] L. MARTINELLI, F. BALBAUD-CÉLÉRIER, G. PICARD and G. SANTARINI, « *Oxidation mechanism of a Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy (Part III)* », *Corrosion Science*, 50 (2008), pp. 2549-2559.

[28] L. MARTINELLI, T. DUFRENOY, K. JAAKOU, A. RUSANOV and F. BALBAUD-CÉLÉRIER, « *High temperature oxidation of Fe-9Cr-1Mo steel in stagnant liquid lead-bismuth at several temperatures and for different lead contents in the liquid alloy* », *Journal of Nuclear Materials*, 376 (2008), pp. 282-288.

[29] L. MARTINELLI, F. BALBAUD-CÉLÉRIER, G. PICARD and G. SANTARINI, « *High temperature oxidation of Fe-9Cr-1Mo steel in liquid metal* », *Materials Science Forum*, vol. 595-598 (2008), pp. 519-528.

► Bibliographie

« *Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility* », Thermal-hydraulics and Technologies, Nuclear Energy Agency OECD (2007).

IAEA Tecdoc 1289 « *Comparative assessment of thermophysical and thermohydraulic characteristics of lead, lead-bismuth and sodium coolants for fast reactors* ».

IAEA Tecdoc 687 « *Fission and corrosion product behaviour in liquid metal fast breeder reactors (LMFBRs)* ».

Fanny BALBAUD, Jean-Louis COUROUAU,
Philippe DELOFFRE, Damien FÉRON, Laure MARTINELLI,
Département de physico-chimie
Christian LATGÉ,
Département de technologie nucléaire
Michel PELLETIER,
Département d'études des combustibles
et Anne TERLAIN,
Département des matériaux pour le nucléaire

La corrosion dans les réacteurs à sels fondus

Les études sur les réacteurs à sels fondus (RSF) conduites dans un cadre européen convergent aujourd'hui vers des concepts en spectre (épi) thermique fondé sur le cycle du thorium. Le combustible comprend du thorium 232 comme isotope fertile et de l'uranium 233 comme élément fissile dissous dans un bain de fluorure. Ce combustible liquide assure également la fonction de **caloporteur***, la chaleur produite par fission étant directement dégagée en son sein. Des mélanges de LiF , BeF_2 , NaF , ZrF_4 ... sont considérés. Dans un RSF, en sortie de cœur, le sel fondu circule vers un échangeur de chaleur à l'intérieur duquel il transfère ses calories à un fluide secondaire, avant retour vers la cuve du réacteur. Le bain de fluorures, à pression atmosphérique entre dans le cœur à 550 °C environ et en ressort à près de 700 °C. Il est à signaler qu'une fraction du sel combustible est déviée vers une unité de traitement chimique. Les **produits de fission*** – PF – et les actinides y seront, en partie, extraits afin de limiter leur accumulation dans le bain, nocive pour le rendement du réacteur. Une extraction continue à l'hélium enlèvera les produits volatils, tels Kr ou Xe, tandis que des procédés en ligne ou par batch devraient éliminer une part des espèces dissoutes. Aujourd'hui, le principe du retraitement est en cours d'étude et son efficacité n'est donc pas connue espèce par espèce de façon quantitative. Il est cependant illusoire de supposer que toute trace de PF sera éliminée.

Le concept de réacteur à sels fondus présente de nombreux atouts. Cependant, le développement de cette filière repose sur l'existence de matériaux de structure résistants à chaud au contact du sel fondu. Notre intérêt se concentre sur les matériaux métalliques pour le circuit primaire et l'unité de traitement du sel. Or, garantir la tenue à la corrosion des alliages dans le combustible liquide paraît d'autant plus critique que les durées de vie visées atteignent plusieurs dizaines de milliers d'heures.

Dans les années 60 et 70, les USA (Oak Ridge), le Japon (Furukawa), l'ex-Union Soviétique et l'Europe (EDF, CEA) ont mené de nombreuses études sur les matériaux pour RSF. Le laboratoire d'Oak Ridge (ORNL) a notamment conçu un alliage optimisé pour ses propriétés de tenue à la corrosion par les sels fondus sous le nom commercial de Hastelloy N [1]. Cet alliage est à base de nickel, avec comme éléments d'alliage du molybdène (15-17 % mas. Mo), du chrome (6-8 % Cr) et du fer (4-6 % Fe) ; il contient également du carbone (0.04-0.08 % C) et des éléments d'addition comme Mn, Si, Al, Ti... Cet alliage a servi à la construction des structures du réacteur expérimental MSRE qui a fonctionné avec succès

dans les années 60 à Oak Ridge. Depuis, la majorité des études s'est concentrée sur l'Hastelloy N ou des nuances similaires. Une part des données des programmes passés est accessible dans la littérature ouverte et a été analysée dans le cadre du projet européen MOST, à la lumière des objectifs visés pour les systèmes de 4^e génération [2]. Ce retour d'expérience indique qu'à haute température les fluorures fondus imposent un environnement hautement agressif vis à vis des matériaux métalliques. Le degré d'agressivité dépend de différents facteurs comme la température, la nature et la concentration en polluants du bain fondu ... Par ailleurs, outre l'endommagement par le sel fondu et ses impuretés oxydantes, certains PF tel le tellure peuvent aussi réagir avec les structures du RSF. De surcroît, des quantités notables de PF seront transportées dans l'unité de traitement. La sélection d'un matériau de structure pour la circuiterie d'un RSF de 4^e génération doit donc prendre en compte l'éventuelle corrosion induite par les PF en solution dans les fluorures fondus, en premier lieu le tellure.

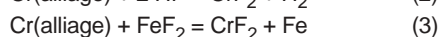
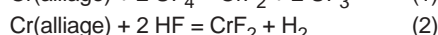
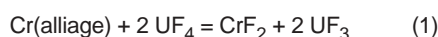
La corrosion des alliages de nickel de type Hastelloy N par les fluorures fondus

La corrosion d'un alliage par un sel fondu résulte essentiellement de réactions d'oxydoréduction entre un élément métallique et un oxydant en solution. Ces réactions sont, en général, rapides à haute température, et un traitement thermodynamique fournit alors des indications sur les processus de corrosion. En supposant que le potentiel d'oxydoréduction d'une espèce dans un bain fondu soit calculé à partir de l'énergie libre de formation du fluorure, le tableau 7 donne une échelle du pouvoir oxydant de certains composants dans un système fluorure. Il apparaît clairement que les constituants principaux du combustible, très stables, ne réagissent pas avec les métaux classiques.

Toutefois, des réactions impliquant l'espèce UF_4 sont possibles [voir l'équation (1)]. En outre, le combustible liquide contiendra inévitablement des impuretés issues de la pollution initiale du sel, de fuites, de la dissolution des oxydes natifs ... O_2 , H_2O , HF, OH⁻, et les cations métalliques sont des oxydants puissants [voir les équations (2) et (3)]. L'avancement des réactions de corrosion dépend principalement du « pouvoir redox » du bain, souvent estimé par le rapport des concentrations entre ions uranium quadrivalents et trivalents.

Tableau 7.

Énergie libre de formation de fluorures à 1 000 K en kcal/mol atome F			
	$\Delta G^{\circ}f$	$\Delta G^{\circ}f$	$\Delta G^{\circ}f$
CaF ₂	-125	AcF ₃	-113
LiF	-125	MgF ₂	-113
BaF ₂	-124	RbF	-112
SrF ₂	-123	NaF	-112
LaF ₃	-121	PaF ₃	-112
CeF ₃	-120	PuF ₃	-111
PrF ₃	-119	AmF ₃	-110
SmF ₃	-119	KF	-109
NdF ₃	-118	CsF	-106
YF ₃	-114	BeF ₂	-104
		NpF ₃	-102
		ThF ₄	-101
		UF ₃	-100
		PuF ₄	-98
		UF ₄	-95 ^l
		ZrF ₄	-94
		AlF ₃	-90
		TaF ₅	-82
		UF ₆ (g)	-74
		CrF ₂	-74
		FeF ₂	-67
		CoF ₂	-67
		SnF ₂	-62
		PbF ₂	-62
		NiF ₂	-58
		WF ₆ (g)	-58
		MoF ₆ (g)	-50
		TeF ₄	-39



Ce rapport UF₄/UF₃ varie de 10 à 500 environ. Comme les produits de corrosion sont hautement solubles dans les fluorures fondus, il n'y a pas de cas de passivité. Dans un bain isotherme, statique et purifié, les concentrations en ions métalliques atteindront leurs valeurs d'équilibre et la corrosion s'arrêtera. En revanche, dans un bain renouvelé, elle peut continuer indéfiniment !...

Le transfert de masse dans les systèmes fluorures anisothermes

La constante réactionnelle K [voir équation (4)] étant une fonction croissante de la température, les concentrations d'équilibre des produits de corrosion dans le bain croissent avec la température, ce qui a pour conséquence la dissolution du métal dans les zones chaudes et la formation des dépôts en partie froide.

$$\Delta G_r = -R.T. \ln[K(T)] = \Delta H_r - T. \Delta S_r \quad (4)$$

Ce processus dynamique est complexe, car il comporte plusieurs étapes : transport ionique en phase liquide, réaction d'oxydoréduction, diffusion en phase solide ... Pour un système donné, l'étape cinétiquement limitante va fortement dépendre des variables environnementales. Certains facteurs ont une influence significative sur la vitesse de corrosion :

- **la température** : des échantillons en Hastelloy N ont été placés dans des boucles à convection forcée où circulaient LiF/BeF₂/ThF₄/UF₄ à 700-500 °C, 760-560 °C et 815-615 °C [8]. À ΔT constant, la perte de masse en zone chaude augmente avec la température maximale du système (fig. 125) ;
- **le gradient thermique** : l'évolution de la température le long des parois métalliques est la force motrice du transport de

matière [voir équation (4)]. Nous pouvons remarquer que le gradient de la constante ΔK varie avec ΔS_r . Tout changement de la composition du bain peut donc influencer la vitesse de corrosion ;

- **la teneur en oxydants** : l'introduction de vapeur (fig. 126), de HF, de FeF₂ ou CrF₂ dans des boucles à convection naturelle véhiculant des fluorures (à base de LiF/BeF₂, NaBF₄/NaF, NaF/ZrF₄) a augmenté la corrosion des échantillons métalliques. La vitesse du transport de masse augmente avec la teneur en ions métalliques, eux-mêmes étant produits par les réactions d'oxydation. Le taux de contamination a donc un effet plus néfaste ici que dans le cas d'un système isotherme ;

- **la durée d'exposition**, la vitesse de circulation du fluide, la composition du sel, les conditions hydrauliques. Tous ces facteurs peuvent jouer un rôle dans le transfert de matière.

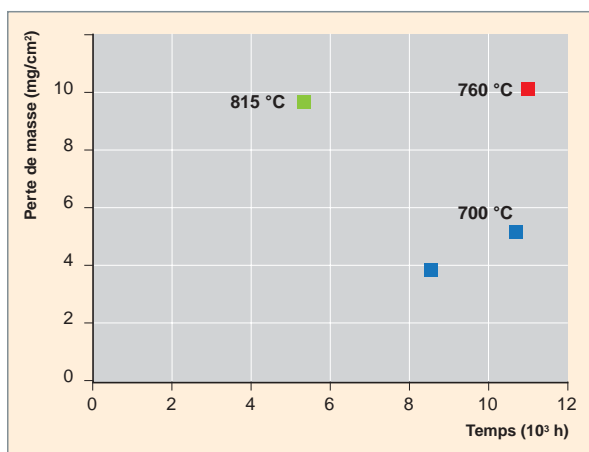


Fig. 125. Perte de masse d'échantillons en Hastelloy N placés dans trois boucles à convection forcée véhiculant un mélange de fluorures LiF/BeF₂/ThF₄/UF₄ [1].

Le fonctionnement du MSRE, ainsi que des essais en laboratoire, ont montré que dans les fluorures hautement purifiés, comprenant du sel de béryllium (le pouvoir redox du bain est ajusté par contact avec un barreau de Be), les alliages de type Hastelloy N et les aciers inoxydables se corrodent lentement jusqu'à près de 700 °C et 650 °C, respectivement. Il est indispensable de purifier le sel et d'ajuster en permanence son potentiel d'oxydation. Pour le cas des sels dépourvus de Be, une méthode de purification adéquate et efficace serait à développer.

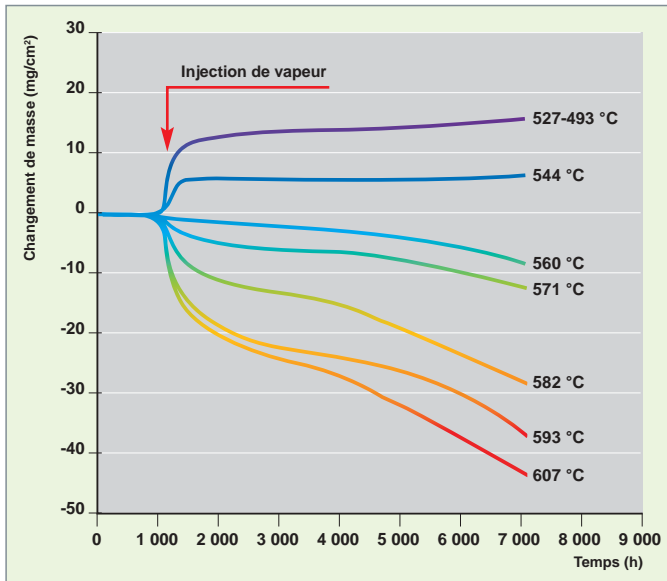


Fig. 126. Changement de masse d'échantillons en Hastelloy N placés à différentes températures dans une boucle à convection naturelle comprenant NaBF₄/NaF – à t = 1 000 h de la vapeur d'eau est injectée dans le système [2].

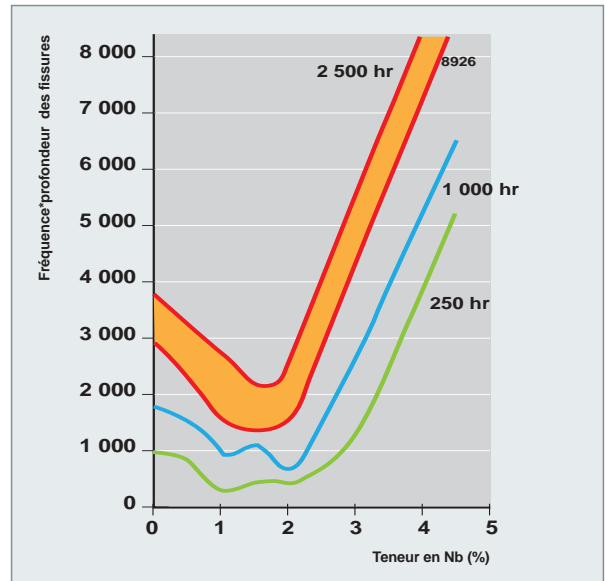


Fig. 127. Paramètre de fissuration empirique, en fonction de la teneur en niobium ajoutée à la composition nominale de l'Hastelloy N. Les observations de fissures ont été réalisées sur des échantillons immergés 250, 1 000 ou 2 500 heures dans un fluorure contenant du Te à 700 °C [3].

La fragilisation par le tellure

Indépendamment de la corrosion généralisée, les éprouvettes de surveillance du MSRE montraient, après contact avec le combustible fluorure, une fragilisation, particulièrement nette lors des essais de traction post-exposition. Des fissures intergranulaires atteignant 330 µm ont été observées. Comme cette fissuration se produisait hors irradiation, elle a été attribuée à l'effet d'un PF. La dissolution contrôlée d'un échantillon a confirmé que des PF pénétraient dans l'Hastelloy N, Te étant l'élément le plus concentré. En parallèle, des analyses Auger *in situ* sur un joint de grain fracturé ont identifié la présence de Te. Bien que le flux de Te dans le MSRE ait été relativement faible de l'ordre de 10⁹ atomes Te/cm²/s, il a été conclu que ce PF était responsable de la fragilisation, vraisemblablement par la formation de composés durs aux joints de grains de l'alliage.

À la suite de ces observations, le laboratoire d'Oak Ridge a entrepris un programme pour optimiser la composition de l'Hastelloy N. En premier lieu, il a fallu mettre au point une méthode de test. Il est apparu que les essais en laboratoire reproduisaient mal la morphologie obtenue en réacteur, mais qu'ils permettaient pourtant de discriminer les alliages. En général, les échantillons ont été immergés dans un fluorure fondu contenant un composé de Te de type Cr_xTe_y, Ni_xTe_y entre 650 °C et 750 °C. Des coulées enrichies en Ti, Nb et Cr ont été testées. La majorité a présenté une fissuration intergranulaire. Des teneurs en Cr de 15 % et plus diminuent la tendance à fissurer. Par ailleurs, l'ajout de 1 à 2 % de Nb améliore fortement la résistance au Te (fig. 127).

En revanche, Ti est non seulement inefficace, mais sa présence annihile l'effet bénéfique de Cr et Nb. Par ailleurs, Al est réputé réduire l'endommagement par le tellure. En outre, les aciers inoxydables et les alliages de Cu ou Co sont insensibles à ce mode de corrosion.

En parallèle, la figure 128 illustre que l'on peut juguler l'effet du tellure par le contrôle de la chimie du bain de fluorure. Des échantillons ont été plongés 260 heures dans un mélange de sels LiF/BeF₂/ThF₄/UF₄ avec Cr₃Te₄ à 700 °C. Pour faire varier le potentiel redox du milieu, nous avons immergé un barreau de Be dans le sel et évalué le rapport UF₄/UF₃. La propension à la fragilisation a été estimée à l'aide d'un paramètre empirique fondé sur les observations métallographiques. L'Hastelloy N présente un changement marqué de comportement : pour UF₄/UF₃ ~ 60 la fissuration est modérée, pour UF₄/UF₃ ~ 100 la fissuration est forte.

Le contrôle du pouvoir oxydant du milieu semble donc une voie prometteuse de protection des alliages de Ni à moins de 15 % de Cr, face à l'effet de fragilisation par le tellure.

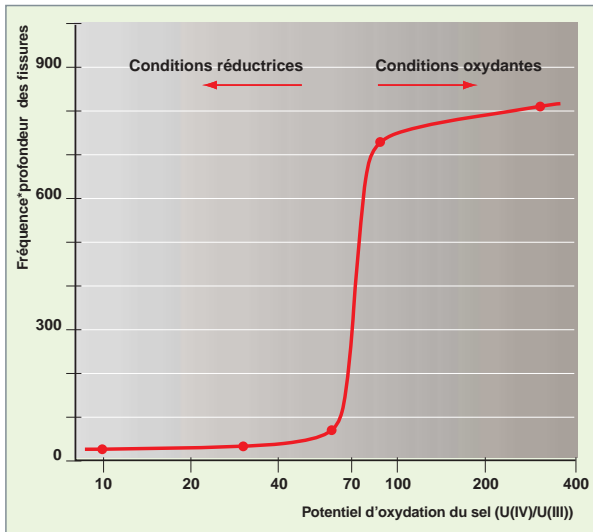


Fig. 128. Paramètre de fissuration empirique, en fonction du pouvoir oxydant estimé par le rapport U_{IV} / U_{III} . Les observations de fissures ont été réalisées sur des échantillons d'Hastelloy N immergés 200 heures dans $LiF-BeF_2-ThF_4-U_{IV} + Te$ à $700\text{ }^\circ C$ [3].

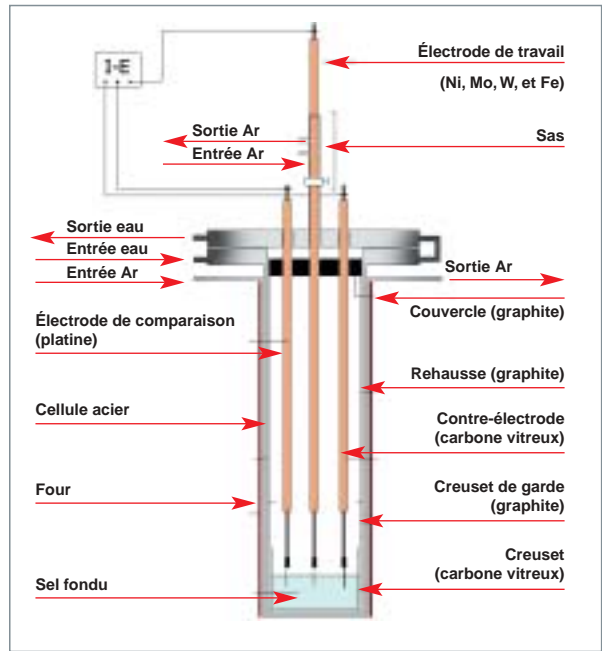


Fig. 129. Schéma du dispositif expérimental d'étude électrochimique du comportement des métaux purs en fluorures fondus.

Étude électrochimique de la corrosion de métaux purs dans les fluorures fondus

Dans la perspective de mieux caractériser les interactions physico-chimiques entre les matériaux et les fluorures fondus, le comportement électrochimique de plusieurs métaux purs (fer, nickel, chrome, molybdène et tungstène) est étudié en milieu fluorures fondus (par exemple, $LiF-NaF$), dans la gamme de température $700-1\ 000\text{ }^\circ C$. Il a tout d'abord été nécessaire de mettre au point les techniques expérimentales qui doivent permettre un strict confinement du milieu (pas de contamination par l'air), ainsi qu'un contrôle rigoureux de la température (fig. 129). Les méthodes électrochimiques utilisées incluent la voltamétrie cyclique, la méthode de Tafel avec tracé des courbes de polarisation anodique et cathodique, et la mesure de la résistance de polarisation. Elles sont associées à un examen de la microstructure des électrodes après immersion.

Une échelle de potentiels d'oxydation apparents a été développée à partir des voltampérogrammes linéaires tracés sur plusieurs métaux purs (fig. 130). Elle établit la stabilité relative des différents métaux dans $LiF-NaF$ à $900\text{ }^\circ C$. Les potentiels d'oxydation expérimentaux sont en bon accord avec les prévisions des calculs thermochimiques (tableau 6) et peuvent être classés comme suit : $Cr < Fe < Ni < Mo < W$, le tungstène étant le métal le plus noble expérimentalement.

Le comportement électrochimique des espèces du chrome, du fer et du nickel en solution a ensuite été établi par ajout de fluorures métalliques CrF_3 , FeF_2 et NiF_2 dans $LiF-NaF$, à $900\text{ }^\circ C$. Dans ces conditions, les espèces $Cr(II)$, $Cr(III)$ et $Fe(II)$

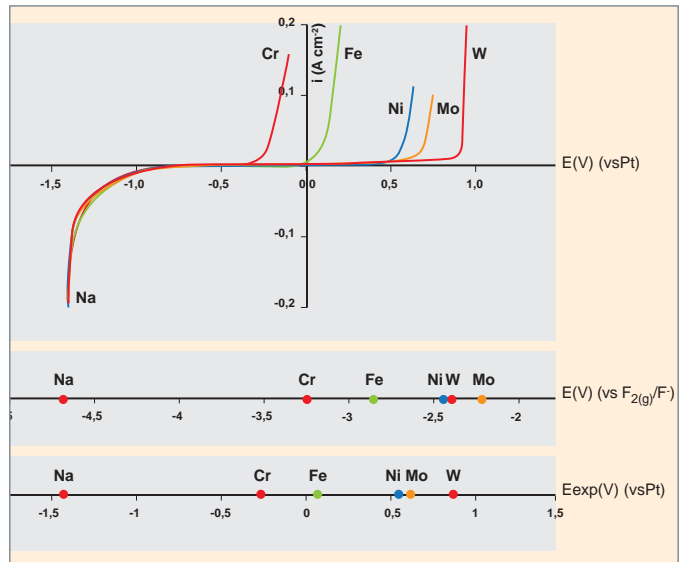


Fig. 130. Courbes de polarisation d'électrodes en chrome, fer, nickel, molybdène et tungstène dans le sel fluoré ($LiF-NaF$) à $900\text{ }^\circ C$ et comparaison des échelles de potentiels d'oxydation thermochimiques et expérimentaux.

sont stables et solubles pour des concentrations allant jusqu'à environ $1,5\text{ mol.kg}^{-1}$. En accord avec la littérature, les coefficients de diffusion des différentes formes oxydées des métaux sont de l'ordre de $10^{-6}\text{ cm}^2.s^{-1}$ à $900\text{ }^\circ C$, et l'énergie d'activation associée à la diffusion des ions chrome +III dans le milieu est d'environ 55 kJ.mol^{-1} dans la gamme $700-1\ 000\text{ }^\circ C$. En revanche, il est remarquable de noter que les ions $Ni(II)$ sont

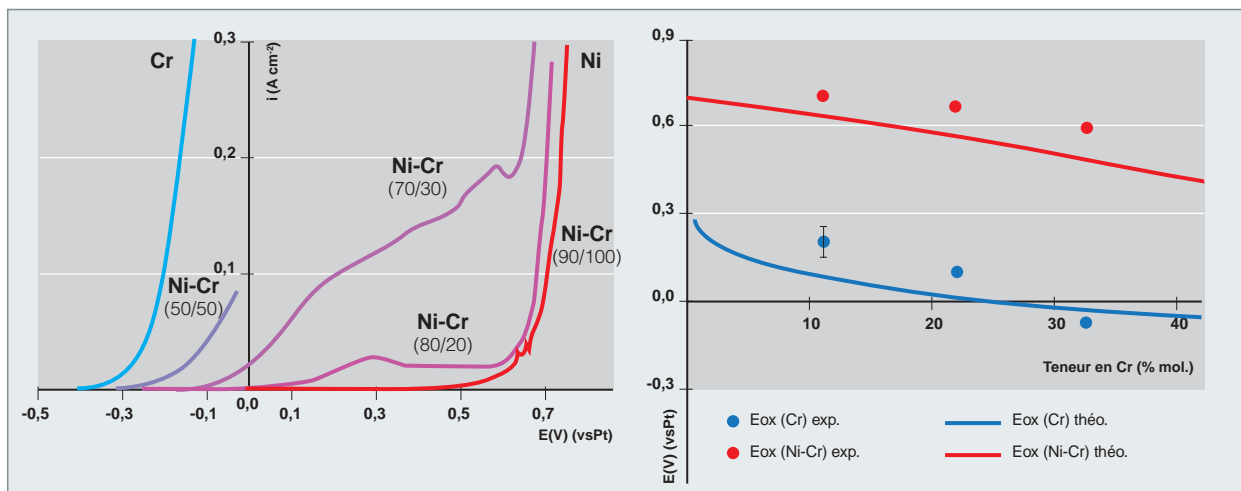


Fig. 131. Courbes de polarisation d'électrodes en chrome, nickel et alliages Ni-Cr de différentes compositions (% mass.) dans LiF-NaF à 900 °C (vitesse de balayage : 1 mV.s⁻¹) et modélisation thermochimique associée.

spontanément réduits dans le milieu fondu. Ces comportements suggèrent qu'il existe une espèce électroactive dans le bain, susceptible de contrôler les équilibres du milieu. D'après les résultats expérimentaux, le potentiel électrochimique de ce couple redox doit s'établir entre les potentiels d'oxydation du fer et du nickel. Même si la nature des espèces redox mises en jeu reste à élucider, cette hypothèse permet de rationaliser le comportement dans les bains de fluorure de matériaux métalliques de complexité croissante.

Ainsi, la figure 131 illustre les courbes de polarisation anodique d'alliages binaires Ni-Cr à teneur en chrome croissante dans LiF-NaF. L'oxydation se déroule en deux étapes : la première à des potentiels intermédiaires se manifeste par l'oxydation sélective du chrome (vérifiée par l'examen des électrodes après essai), la seconde aux potentiels plus électropositifs, par l'attaque congruente de la solution solide Ni-Cr. Pour chacune de ces étapes, un potentiel d'oxydation caractéristique peut être estimé $E_{ox}(Cr)$ et $E_{ox}(Ni-Cr)$. Le potentiel $E_{ox}(Cr)$, significatif pour le comportement de l'alliage immergé dans NaF-LiF, se décale vers les valeurs plus électronégatives quand la teneur en Cr du binaire augmente. Cette tendance a été validée par des calculs thermochimiques qui rendent compte, au moins qualitativement, de l'influence de l'activité en chrome sur $E_{ox}(Cr)$ [fig. 131, graphe de droite]. En accord avec l'hypothèse sur le potentiel redox du bain explicitée ci-dessus, nous avons alors observé que les coulées riches en chrome se comportent comme le Cr et s'oxydent dans le milieu, tandis que les coulées riches en nickel sont dans des conditions d'immunité.

La corrosion est le « talon d'Achille » des réacteurs à sels fondus, ainsi que celui des procédés **pyrochimiques***, en général. Le développement de ce type de réacteur ne pourra se

faire qu'avec le développement de nouveaux matériaux et grâce à un contrôle chimique (impuretés) et électrochimique (redox) du milieu fondu, l'ensemble étant fondé sur une compréhension approfondie des mécanismes de corrosion. Les percées technologiques (échangeurs sans paroi, matériaux revêtus...) offrent aussi des espoirs de résoudre les difficultés de mise en œuvre. En tout état de cause, c'est un domaine largement ouvert à l'innovation et où des efforts substantiels de R&D se doivent d'aboutir.

► References

- [1] M.W. ROSENTHAL *et al.*, ORNL-4832 (1972).
- [2] M.W. ROSENTHAL *et al.*, ORNL-4622 (1970).
- [3] M.W. ROSENTHAL *et al.*, ORNL-4812 (1972).

S. FABRE, C. CABET, L. CASSAYRE, P. CHAMELOT, J. FINNE, D. NOEL and P. TAXIL, « *Electrochemical study of the corrosion of metals in molten fluorides* Materials », Science Forum, vol. 595-598, pp. 483-490, 2008.

S. FABRE, C. CABET, P. CHAMELOT, J. FINNE and L. CASSAYRE, « *Electrochemical study of the corrosion of metals in molten fluorides, proceedings of the 7th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials* » (HTCPM - 2008), 18-05-2008 / 23-05-2008, île des Embiez, France.

► Bibliographie

BAES Jr. (C.F.), « The Chemistry and Thermodynamics of Molten Salt Reactor Fuels », Proc. AIME Nuclear Fuel Reprocessing Symposium. Ames, Iowa, USA. August 25 (1969).

RENAULT (C.) and DELPECH (M.), « *Review of Molten Salt Reactor Technology* », MOST Final Report, European Commission Contract, n° FIKI-CT-2001-20183, March (2005).

Céline CABET et Stéphanie FABRE,
Département de physico-chimie

La corrosion et l'altération des matériaux dans l'aval du cycle du combustible

Les étapes de l'aval du cycle du combustible nucléaire, depuis le **traitement*** du combustible jusqu'à l'**entreposage*** ou le **stockage*** des déchets, mettent en œuvre divers types de matériaux, naturels ou artificiels, métalliques, minéraux ou organiques. Ces matériaux peuvent être soumis à des conditions d'emploi très sévères, en terme d'environnement (milieux agressifs), en termes de performances requises, ou encore en termes de durée pendant laquelle ces performances doivent être maintenues.

- Dans les installations de traitement / recyclage du combustible usé, il s'agit d'abord d'assurer le bon fonctionnement de l'usine. Le principal critère relatif aux matériaux est leur tenue en milieux acides, très hostiles chimiquement.
- Dans les installations d'entreposage des déchets, il s'agit surtout d'assurer la bonne tenue des conteneurs et surconteneurs, afin de pouvoir garantir leur reprise à la fin de la période d'entreposage.
- Dans les installations de stockage, l'enjeu est de maîtriser, retarder et limiter l'altération des barrières et matrices de confinement, car cette altération conditionne le relâchement des radionucléides dans la géosphère et, par là même, l'impact chimique et radiologique du stockage. Ici, la contrainte tient essentiellement dans la notion de longue durée (séculaire ou millénaire), bien au-delà du spectre habituel industriel (quelques décennies), ce qui impose un caractère robuste et fiable aux approches prédictives.

Dans le cadre de l'ancienne loi de décembre 1991 et de la dernière loi de juin 2006, relatives à la gestion des déchets

nucléaires, un ensemble conséquent de programmes de R&D a été entrepris et se poursuit, afin de comprendre et modéliser le comportement à long terme des matériaux en situation d'entreposage et de stockage.

En terme d'applications, les études s'intéressent principalement au comportement à long terme des matrices de conditionnement en ciment, en bitume, en verre ou en céramique, des conteneurs (ou surconteneurs) en ciment ou en métal destinés à recevoir des colis de déchets ainsi que des barrières ouvragées et / ou des éléments de structures en béton ou en argiles gonflantes. Les environnements considérés sont très variés et liés aux applications d'entreposage (milieu insaturé, température), de stockage en phase réversible (milieu insaturé), ou de stockage après fermeture (milieu saturé).

L'environnement physico-chimique du matériau (composant, objet, structure ...) joue un rôle crucial sur l'évolution du matériau (minéralogie, métallurgie, microstructure, état de surface, réactivité ...), et sur ses propriétés (transport, confinement, mécanique ...).

À noter que l'hétérogénéité du matériau et / ou des ouvrages peut exacerber ces différents processus et, de ce fait, les interfaces et la réactivité chimique à long terme des composants entre eux constituent un domaine essentiel à appréhender pour la compréhension et la modélisation du vieillissement. L'ensemble conduit alors à développer des approches, souvent originales, de type multiphysique, multi-échelle et multi-matériau, fondées sur la compréhension phénoménologique et la modélisation physico-chimique, via l'expérimentation et la simulation.

La corrosion en milieu nitrique concentré

En France, le **traitement*** du combustible usé est réalisé dans les usines d'AREVA La Hague, en utilisant le procédé **PUREX***. Ce procédé met en jeu l'acide nitrique pour dissoudre le combustible usé. De ce fait, nous retrouvons tout au long du procédé, des milieux nitriques avec des concentrations variées (jusqu'à l'azéotrope), des températures jusqu'au point d'ébullition et légèrement au-dessus, et des espèces dissoutes telles que des ions oxydants. Afin de contenir ces milieux très acides et très oxydants, des matériaux ont été choisis suivant leurs limites de tenue à la corrosion, optimisés et qualifiés avant la construction des usines. Ces matériaux, qui sont passifs dans leurs conditions d'utilisation, sont :

- le zirconium, choisi pour la construction des équipements les plus critiques en terme de corrosion, tels que les dissolvants de combustibles et les évaporateurs-concentrateurs d'acide nitrique ;
- les aciers inoxydables austénitiques à très basse teneur en carbone (type AISI 304L, 316L et 310Nb ; C ≤ 0,02 %) pour la majeure partie des équipements ;
- un acier inoxydable spécial, à 4 % de silicium, pour les évaporateurs-concentrateurs de produits de fission.

La tenue des matériaux en milieu nitrique

Ces matériaux cités précédemment sont protégés par une **couche passive*** stable dans l'acide nitrique. Cependant, tous les phénomènes pouvant détériorer cette couche passive sont susceptibles de conduire à des phénomènes de corrosion sévères.

Pour le zirconium, trois types de phénomènes peuvent diminuer l'effet protecteur de la couche passive constituée de zircone ZrO_2 :

- la présence d'une contrainte : dans les conditions de passivité, qui sont celles des équipements du procédé, le comportement en milieu nitrique est

peu modifié quand le zirconium est soumis à une contrainte ou une déformation ;

- la dégradation mécanique, par exemple par frottement ou érosion ;
- la présence dans le milieu d'agents complexant le zirconium, en particulier les fluorures. La vitesse de dissolution du zirconium croît fortement avec leur concentration, même au niveau du mg/L en fluorures.

Tous les aciers inoxydables, à l'exception de l'acier inoxydable spécial au silicium, bien que protégés par une couche passive riche en Cr(III), peuvent subir une corrosion de type intergranulaire, lorsque leur potentiel de corrosion est déplacé vers le domaine **transpassif*** (fig. 132). Ce type de corrosion est caractérisé par une attaque sélective des joints de grains, voire par un déchaussement des grains dans les conditions extrêmes, bien que l'acier ne soit pas sensibilisé (absence de précipitation de carbures de chrome aux joints de grains) et que sa composition soit optimisée en carbone, soufre et phosphore.

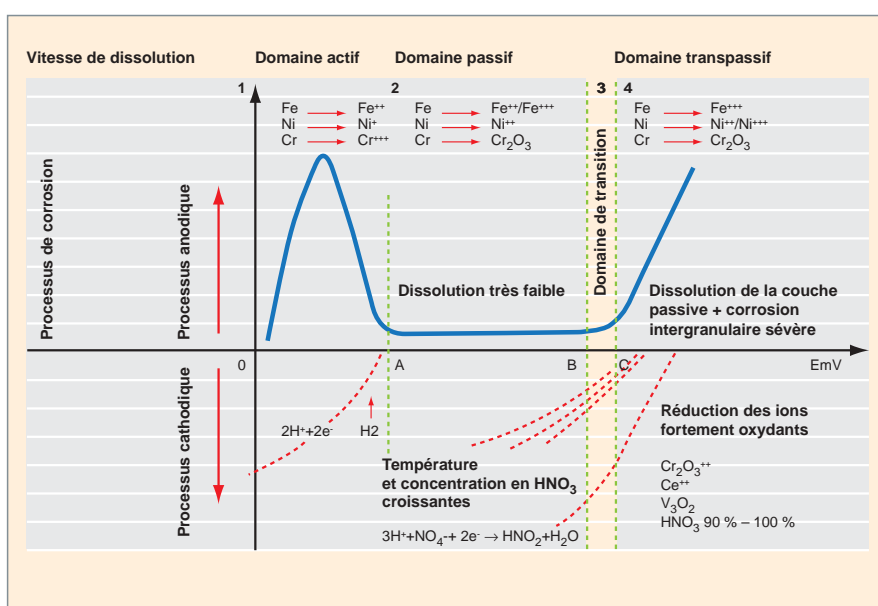
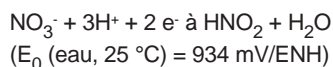


Fig. 132. Comportement en corrosion des aciers inoxydables austénitiques dans les milieux acides, en fonction du potentiel redox.

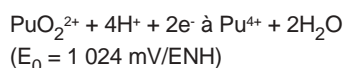
Plusieurs circonstances peuvent être responsables du déplacement du potentiel de corrosion d'un acier vers son domaine transpassif [1].

- Dans la plupart des milieux nitriques, la réaction qui fixe le potentiel de corrosion du matériau est la réaction globale de réduction de l'acide nitrique HNO₃ en acide nitreux HNO₂ :



Cette réaction procède par un mécanisme autocatalytique qui sera décrit en détail au paragraphe suivant.

- Dans les milieux nitriques contenant des ions oxydants (c'est-à-dire dont les couples oxydo-réducteurs ont un potentiel redox supérieur à celui du couple HNO₃/HNO₂), la réaction de réduction de l'oxydant est celle qui fixe le potentiel de corrosion du matériau. Par exemple, pour le couple Pu(VI)/Pu(IV), la réaction est la suivante :



Suivant le potentiel redox du couple considéré, et la concentration de l'oxydant dans le milieu, l'acier peut rester dans son domaine passif ou être porté dans son domaine transpassif.

- Le contact de ces aciers inoxydables avec des matériaux métalliques plus nobles est une autre circonstance pouvant entraîner une augmentation du potentiel de l'acier par couplage galvanique. C'est le cas des platinoïdes (Tc, Ru, Rh, Pd) qui sont peu solubles dans l'acide nitrique.

Ces trois mécanismes étant thermiquement activés, une augmentation de température, comme sur les parois chauffées des évaporateurs, est une circonstance aggravante vis-à-vis du risque de corrosion intergranulaire.

Le mécanisme autocatalytique de réduction de l'acide nitrique

L'étude thermodynamique du milieu permet d'identifier les espèces prédominantes intervenant dans le processus de réduction de l'acide nitrique : ce sont deux espèces gazeuses (NO, NO₂) et une espèce aqueuse (HNO₂) (fig. 133) [2, 3].

L'étude de l'influence de la concentration en acide nitrique sur la nature des espèces limitant le domaine de stabilité du milieu nitrique en réduction montre que le produit de réduction final est le monoxyde d'azote pour les concentrations inférieures à 8 mol/L et le dioxyde d'azote pour les concentrations supérieures. Le domaine de stabilité de l'acide nitrique à 100 °C est représenté sur la figure 133.

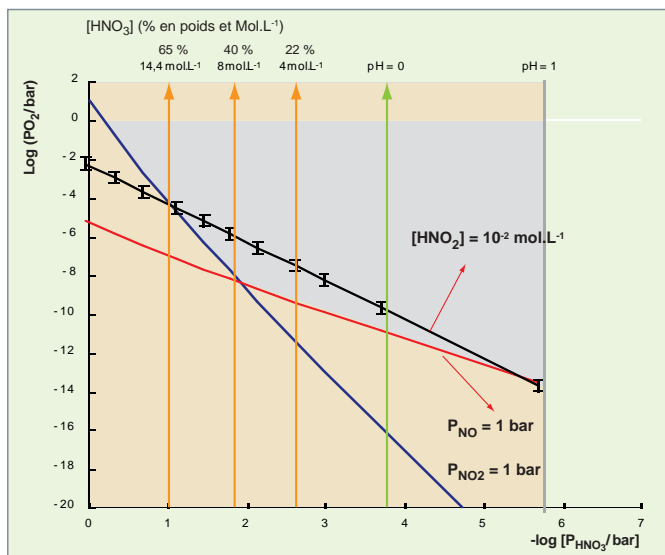
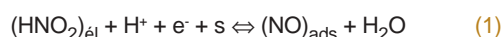


Fig. 133. Représentation du domaine de stabilité de l'acide nitrique à 100 °C (partie grise du diagramme) [2, 3].

L'étude électrochimique du processus de réduction de l'acide nitrique, effectuée sur électrode de platine puis sur électrode d'acier inoxydable, a permis de confirmer les résultats issus de la thermodynamique et a conduit à préciser le mécanisme [2, 4].

L'acide nitrique est réduit indirectement par un mécanisme autocatalytique mettant en jeu une étape de transfert de charge et une réaction chimique régénérant l'espèce électroactive.

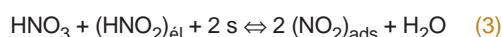
L'espèce électroactive est l'acide nitreux qui se réduit en monoxyde d'azote.



L'acide nitreux est ensuite régénéré par une réaction chimique hétérogène entre l'acide nitrique et le monoxyde d'azote.



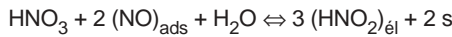
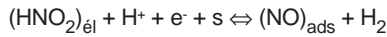
Une troisième réaction se produit entre l'acide nitrique et l'acide nitreux.



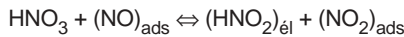
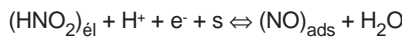
Les réactions (1), (2) et (3) sont les réactions élémentaires du mécanisme de réduction de l'acide nitrique, valables sur l'ensemble du domaine de concentration.

Pour des concentrations en acide nitrique faibles à modérées (< 6 mol / L), la réaction de régénération de l'acide nitreux (2) est lente. Le monoxyde d'azote formé lors de l'étape de transfert de charge (1) va pouvoir s'accumuler. La réaction (3)

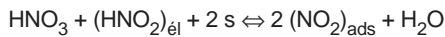
est également déplacée dans le sens de la formation de HNO_2 , NO_2 n'étant pas stable pour les concentrations inférieures à 8 mol/L. Pour ce domaine de concentrations, le mécanisme de réduction de l'acide nitrique peut donc s'écrire (fig. 134 a) :



Pour des milieux plus concentrés (> 8 mol/L), la réaction de régénération de l'acide nitreux (2) est rapide, facilitée par la concentration élevée en acide nitrique, et conduit à un dégagement gazeux de NO_2 stable dans ce domaine de concentration. Le mécanisme de réduction de l'acide nitrique peut donc s'écrire (fig. 134 b) :



auquel s'ajoute la réaction (3) supposée être à l'équilibre :



La cinétique de réduction de l'acide nitrique peut être modifiée par :

- les produits résultant de la corrosion de l'acier (ions Fe(III) et dans une moindre mesure ions Cr(III)), qui la catalysent ;
- l'oxygène dissous, qui la ralentit.

Deux cas pratiques relèvent de ce mécanisme. Le premier concerne les milieux nitriques confinés et faiblement renouve-

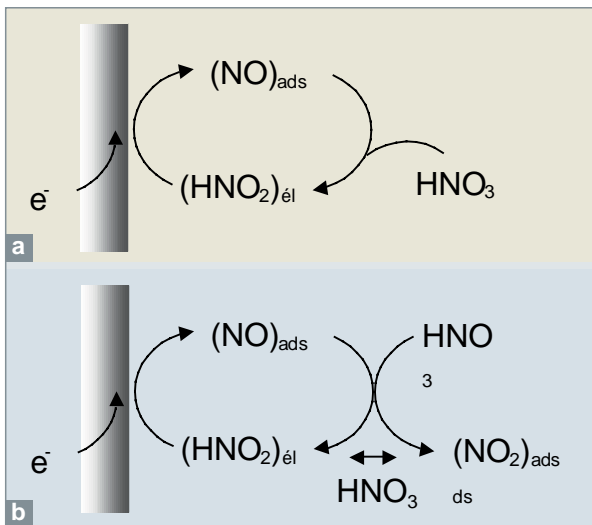


Fig. 134. a) Le mécanisme de réduction de l'acide nitrique en milieu peu concentré. b) Le mécanisme de réduction de l'acide nitrique en milieu très concentré.

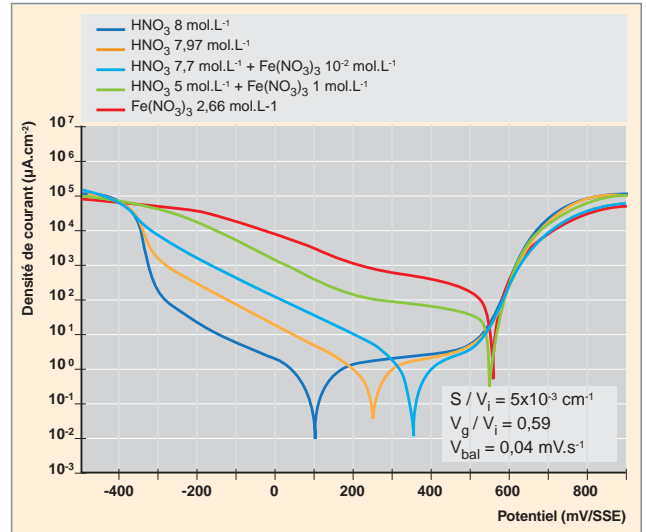


Fig.135. Influence des ions ferriques sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 304L dans l'acide nitrique 8 mol/L à 100 °C [5].

lés. Dans ce cas, les produits de réduction de l'acide nitrique (acide nitreux, dioxyde d'azote), ainsi que les cations Fe(III) et Cr(III) issus de la corrosion elle-même, catalysent la réaction de réduction de l'acide nitrique. Ce phénomène d'autocatalyse déplace le potentiel de corrosion de l'acier vers le domaine transpassif (fig. 135) [5].

Un deuxième cas pratique, en fait très similaire au cas précédent dans les causes de la corrosion intergranulaire, concerne la corrosion par les condensats nitriques. Le rapport surface métallique sur volume de solution très élevé et la faible vitesse de renouvellement des condensats entraînent un déplacement rapide du potentiel de corrosion de l'acier, dès que les produits d'oxydation du métal et les produits de réduction de l'acide nitrique s'accumulent dans le film de condensat (fig. 136) [2, 6].

Les différentes causes de l'augmentation du potentiel de corrosion d'un acier en milieu nitrique, et donc le risque de corrosion intergranulaire, ont été décrites dans les deux paragraphes précédents.

L'effort actuel de recherche porte sur :

- la modélisation de la corrosion intergranulaire ; dans un milieu donné, le modèle doit permettre de prévoir les pertes de métal sain sur le long terme, à partir de mesures morphologiques (profondeur et angle des pénétrations intergranulaires) effectuées à court terme ;
- la compréhension des mécanismes de passivation des aciers, au droit des grains et des joints de grains ; le rôle des impuretés et du silicium, en particulier, devra être considéré.

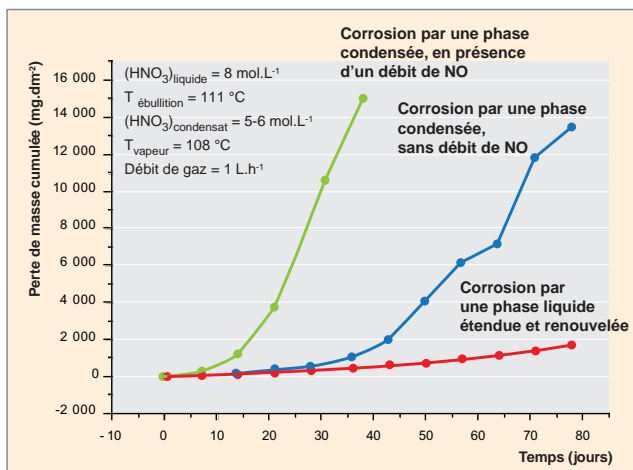


Fig. 136. Comparaison de la corrosion d'un acier 304L en présence de condensats d'acide nitrique et en présence d'une phase liquide étendue et renouvelée. La corrosion est beaucoup plus lente dans ce dernier cas. L'influence du monoxyde d'azote NO illustre le caractère autocatalytique de la corrosion [2, 6].

► Références

- [1] P. FAUVET, F. BALBAUD, R. ROBIN, Q.-T. TRAN, A. MUGNIER and D. ESPINOUX, « *Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants* », J. Nuclear Materials, 375 (2008), pp. 52-64.
- [2] F. BALBAUD, « Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable Z3 CN 18.10 en présence de condensats nitriques », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 1998.
- [3] F. BALBAUD, G. SANCHEZ, G. SANTARINI and G. PICARD, « *Equilibria between gas and liquid phases for concentrated aqueous solutions of nitric acid* », Eur. J. Inorg. Chem (1999), pp. 277-285.
- [4] F. BALBAUD, G. SANCHEZ, G. SANTARINI and G. PICARD, « *Cathodic reaction involved in corrosion processes occurring in concentrated nitric acid at 100 °C* », Eur. J. Inorg. Chem (2000), pp. 665-674.
- [5] J.-P. SCHOSGER, « Contribution à la connaissance du comportement de l'acier Z3 CN 18.10 dans l'acide nitrique concentré, chaud et confiné », thèse de doctorat n° 1225, Institut national polytechnique de Toulouse, 1996.
- [6] F. BALBAUD, G. SANCHEZ, P. FAUVET, G. SANTARINI and G. PICARD, « *Mechanism of corrosion of AISI 304L stainless steel in the presence of nitric acid condensates* », Corrosion Science, 42 (2000), pp. 1685-1707.

Fanny BALBAUD, Pierre FAUVET et Raphaël ROBIN,
 Département de physico-chimie

La corrosion en milieu aqueux insaturé

La corrosion en milieu insaturé concerne surtout les déchets nucléaires en situation d'**entreposage***, le milieu « insaturé » étant, en général, l'air ambiant. Divers types de matériaux constitutifs des colis de déchets peuvent être affectés et seront successivement examinés ici : les métaux, les bitumes et le béton armé.

La corrosion métallique en milieu insaturé. Application à l'entreposage des colis de déchets

En conditions d'entreposage, la puissance thermique de certains déchets de haute activité vitrifiés est suffisamment élevée pour qu'aucune condensation n'ait lieu à la surface des conteneurs métalliques. La paroi externe des conteneurs subira alors un premier stade de corrosion dite « sèche » durant environ cent ans. Dès que la température à la surface des conteneurs sera suffisamment basse pour qu'une condensation de l'humidité ambiante intervienne, un second stade de corrosion dite « atmosphérique » sera susceptible d'apparaître. Les matériaux envisagés pour les conteneurs en entreposage sont les aciers non ou faiblement alliés.

La corrosion sèche

La corrosion sèche désigne le phénomène d'oxydation d'une surface métallique par les gaz environnants, en l'occurrence ici, par l'air ambiant. Du fait des températures attendues (300 °C, en paroi externe au maximum), les couches d'oxydes ainsi formées par oxydation à l'air ambiant ne devraient pas être très épaisses. Néanmoins, afin d'extrapoler les données obtenues à l'échelle de temps du laboratoire sur des durées séculaires (et de valider ces extrapolations), il est nécessaire de disposer d'outils adéquats permettant de modéliser les mécanismes de croissance de ces couches d'oxyde.

Tous les modèles d'oxydation existants reposent sur deux principales théories de l'oxydation : celle issue des travaux de WAGNER, développée entre 1930 et 1970 (hautes températures, et couche épaisse), et celle issue de ceux de CABRERA et MOTT dans les années 60 (basses températures et couche mince).

Dans le cadre des études sur la corrosion des conteneurs, compte tenu des échelles de temps examinées (séculaire) et de la nature des alliages envisagés (aciers faiblement alliés),

il est raisonnable de supposer que les couches sont susceptibles d'être « rapidement » assez épaisses pour que leur croissance soit plutôt contrôlée par le mécanisme proposé dans le modèle de WAGNER. Celui-ci repose principalement sur l'hypothèse d'une croissance de la couche contrôlée par les phénomènes de diffusion thermiquement activée au sein de cette couche. Il aboutit, si l'on ne s'intéresse qu'aux solutions pseudo-stationnaires du système, à une cinétique de forme parabolique.

Le gain de masse d'un échantillon par unité de surface ($\Delta m/S$) est alors proportionnel à la racine carrée du temps :

$$(\Delta m/S)^2 = K_p t$$

où le paramètre K_p , improprement appelé « constante parabolique », dépend du temps selon une loi d'Arrhénius (fig. 137).

Ainsi, une évaluation majorante de l'épaisseur d'oxyde attendue sur cent ans de l'ordre d'une centaine de microns peut être fournie, basée sur l'extrapolation, selon une loi parabolique, d'expériences à court terme menées sur du fer à basse température [1].

Les mécanismes de la corrosion sèche

Cette première estimation peut être renforcée par un modèle plus robuste, permettant de prendre en compte les mécanismes élémentaires qui gouvernent, de manière concomi-

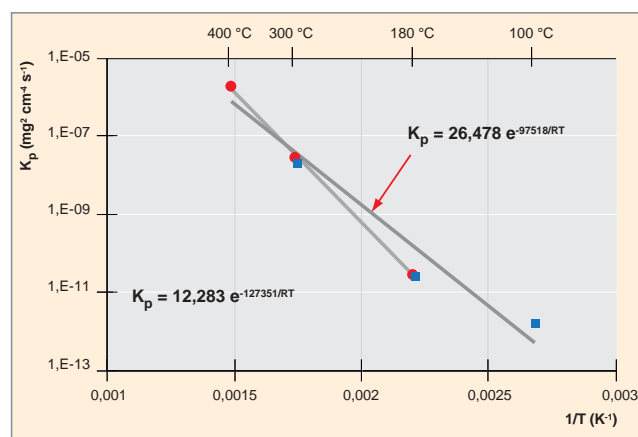


Fig. 137. Graphe d'Arrhenius des constantes paraboliques (K_p) déterminées à partir d'essais d'oxydation d'échantillons de fer pendant 250 h sous air + 2 % vol H_2O .

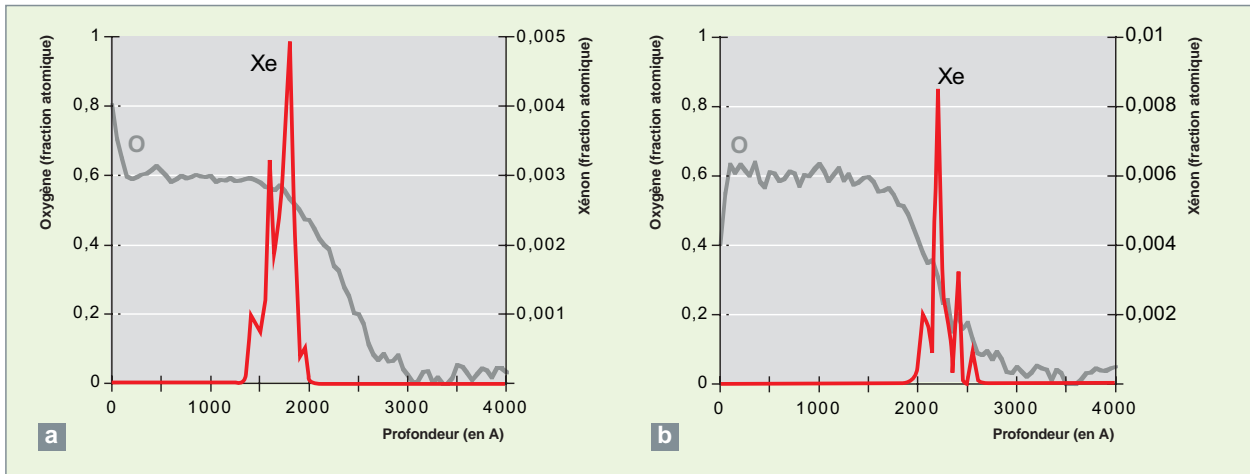


Fig. 138. Profils de concentration de l'oxygène et du xénon obtenus par analyses RBS pour deux essais : a) après oxydation à 300 °C pendant 142 h, b) après oxydation à 400 °C pendant 42 minutes. La position du pic de xénon est un témoin de la position initiale de l'interface.

tante, la croissance de la couche, et notamment les évolutions morphologiques de la couche.

Les mécanismes de croissance des couches d'oxydes sont étudiés et validés à l'aide d'expériences dites « de marqueurs ». Le principe est d'implanter des ions inertes à une profondeur donnée au sein du substrat métallique, puis d'en étudier le mouvement après oxydation de l'échantillon. Le déplacement du plan des marqueurs fournit des informations sur les mobilités relatives des différentes espèces (anionique et cationique) au sein de la couche d'oxyde.

La figure 138 présente, à titre d'exemple, les profils de concentration, issus de l'analyse par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)⁴ au moyen de l'accélérateur Van de Graff, de deux échantillons implantés d'ions Xe⁺, présentant des épaisseurs de couches sensiblement équivalentes (220-250 nm), l'un oxydé à 300 °C, l'autre à 400 °C.

L'interface métal / oxyde étant située *a priori* au point d'inflexion du profil décroissant de l'oxygène, le xénon apparaît clairement au cœur de la couche d'oxyde pour l'échantillon oxydé à 300 °C, alors qu'il semble être situé à l'interface métal / oxyde pour l'échantillon oxydé à 400 °C. L'épaisseur d'oxyde formée entre le pic de xénon, qui marque la surface initiale, et l'interface métal / oxyde peut être attribuée à une croissance dite « anionique », c'est-à-dire provenant de la diffusion des anions oxygène à travers la couche d'oxyde qui, en réagissant à l'interface métal / oxyde, font croître l'oxyde à cette interface.

4. La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS, alias « Rutherford Back Scattering ») consiste à analyser en énergie les ions He⁺ rétrodiffusés par l'échantillon cible. Les pertes d'énergie subies par l'ion He⁺ rétrodiffusé sont caractéristiques de la nature du noyau sur lequel l'ion He⁺ subit une collision. Les spectres RBS permettent ainsi de reconstituer les profils de concentration de l'échantillon cible. Les profondeurs d'analyse de cette technique sont de l'ordre d'une fraction de micromètre.

À l'opposé, l'épaisseur d'oxyde située entre le pic de xénon et la surface peut être attribuée à une croissance dite « cationique » due à la diffusion des ions fer à travers la couches d'oxyde qui, en réagissant à la surface, font croître l'oxyde.

Pour tous les essais réalisés à 400 °C, aucune part anionique ne semble exister, ce qui est en accord avec le mode de transport purement cationique habituellement attribué à la magnétite (fig. 138 b). En revanche, à 300 °C, nous mesurons clairement une épaisseur d'oxyde non négligeable formée sous la surface initiale (fig. 138 a). Les épaisseurs des parts anionique et cationique progressent de façon similaire en suivant approximativement une évolution parabolique, avec une cinétique plus rapide pour la part cationique.

Des expériences de traceurs à l'oxygène 18 ont permis de confirmer la part de croissance anionique et montrent que le transport de l'oxygène a lieu via les courts-circuits de diffusion que constituent les joints de grain.

Ainsi, a été développé le modèle numérique EKINOX (*Evaluation of Kinetics Oxidation*), simulant la croissance d'une couche d'oxyde par corrosion sèche à une échelle mésoscopique (quelques μm), et prenant explicitement en compte les défauts à l'échelle atomique (lacunes) – défauts qui contrôlent la diffusion des espèces chimiques (métalliques et ioniques) en volume [2].

Il permet la détermination des profils de concentration des espèces chimiques et de leur défaut associé dans l'oxyde, mais également dans le métal sous-jacent. La croissance de l'oxyde repose sur l'équation donnant l'expression du déplacement d'une interface sous l'effet des flux arrivant à cette interface (Eq.1). Ces derniers sont calculés par intégration dans le temps de la loi de Fick, résolue numériquement dans l'espace discrétisé en élément de volume de concentration constante. Fondé sur l'équation bilan de matière (Eq.1), un algorithme numérique traitant le mouvement des interfaces métal / oxyde

et oxyde / gaz permet de reproduire des cas de croissance par diffusion cationique, anionique ou mixte.

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{J^{\phi_1} - J^{\phi_2}}{eq C^{\phi_2} - eq C^{\phi_1}} \quad (\text{Eq.1})$$

où $\frac{\partial \xi}{\partial t}$ est la variation dans le temps de la position de l'interface ξ entre les phases ϕ_1 (métal ou oxyde) et ϕ_2 (oxyde ou gaz), J^{ϕ_i} est le flux dans la phase ϕ_i arrivant à l'interface et $eq C^{\phi_i}$ les concentrations d'équilibre à l'interface dans la phase ϕ_i .

Les paramètres élémentaires du modèle (forme et taille des grains d'oxyde, part anionique et cationique ...), sont ajustés expérimentalement sur des matériaux modèles, comme le fer, via des caractérisations fines (par microscopie électronique à balayage ou à transmission) des couches d'oxydes développées (fig. 139) [1].

Ces résultats doivent permettre de paramétrer les modèles mécanistes, entre autres, pour la corrosion sèche des conteneurs de déchets en condition d'entreposage de longue durée. Pour cela, il est nécessaire d'introduire un terme de diffusion par les courts-circuits dans le modèle. Par ailleurs, une évaluation de la part de croissance anionique à plus basse température (< 200 °C) doit permettre d'affiner le paramétrage du modèle dans la gamme de température concernée par la phase de corrosion sèche en entreposage. Ces différentes évolutions du modèle sont en cours de développement.

Enfin, il faut noter que l'évaluation la plus pessimiste de la couche d'oxyde attendue sur une période de deux cents ans montre que l'épaisseur attendue sous l'effet de la corrosion sèche (~100 µm maximum) n'est pas dimensionnante pour l'intégrité des conteneurs en acier faiblement allié des colis de déchets. Comme nous le verrons ci-après, la corrosion sous air humide peut être plus rapide.

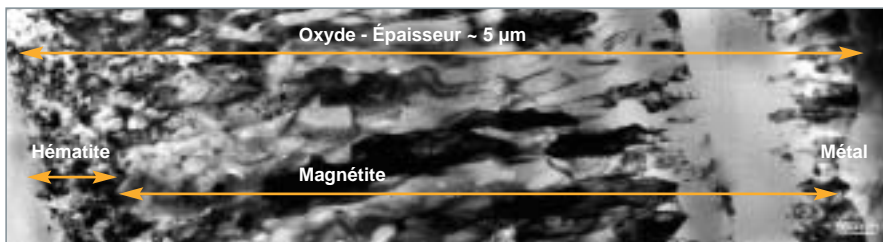


Fig. 139. Observation en microscopie électronique en transmission (MET) sur section transverse d'une couche d'oxyde formée sur du fer durant 145 heures à 400 °C sous air sec. On distingue, à gauche, une zone à petits grains constituée d'hématite (Fe₂O₃). Le reste de la couche formé de grains colonnaires est constitué de magnétite (Fe₃O₄). (En collaboration avec M.-C. LAFFONT, du CIRIMAT de Toulouse.)

La corrosion atmosphérique

La corrosion atmosphérique est une interaction électrochimique entre un matériau métallique et l'oxygène de l'air, en présence d'un électrolyte mince (eau) résultant d'une adsorption ou d'une condensation intermittente. La corrosion atmosphérique est donc une corrosion de type électrochimique où l'électrolyte est le film d'eau adsorbé ou condensé.

La formation du film d'électrolyte (et sa disparition) dépendent des variations de la température et de l'humidité relative. Celles-ci conduisent à des successions de périodes humides et de périodes sèches appelées « cycles d'humidification-séchage ». Ces cycles sont une caractéristique essentielle de la corrosion atmosphérique et en changeant profondément les mécanismes, par rapport à une corrosion en solution aqueuse.

Afin d'appréhender les caractéristiques de ces cycles, il est tout d'abord nécessaire et possible de décrire l'évolution de l'humidité relative en paroi du conteneur, à partir des données climatiques de l'entrepôt et des propriétés du conteneur (dimensions, masse volumique, conductivité thermique ...), à l'aide d'un modèle thermo-hydrodynamique associé à un code de calcul (code CASA) [3].

Connaissant ainsi l'humidité relative aux parois d'un conteneur en acier peu allié, plusieurs approches peuvent alors être utilisées, afin de déterminer l'épaisseur de métal corrodé.

La première approche est de type normatif, utilisant les normes NF ISO (9223 et 9224) qui définissent la corrosivité d'une atmosphère en fonction de trois paramètres : la durée durant laquelle l'humidité relative est supérieure à 80 %, la teneur en dioxyde de soufre (SO₂) et la teneur en ions chlorures (Cl⁻). La corrosivité ainsi obtenue peut être alors reliée à une épaisseur de métal corrodé.

La deuxième approche utilisée est une méthode semi-empirique, permettant d'appliquer les lois de comportement qui expriment l'épaisseur corrodée, en fonction du temps pour différents types d'atmosphères (fig. 140), sous la forme :

$$P=kt^n$$

Avec P l'épaisseur corrodée (en µm), t le temps (en année), k l'épaisseur corrodée au bout d'un an, et n un facteur caractérisant les aptitudes protectrices de la couche de produits de corrosion (compris, en général, entre 0,2 et 0,8). Ces lois peuvent être adaptées pour être exprimées non plus en fonction du temps, mais en fonction d'un paramètre

plus pertinent vis-à-vis de la corrosion atmosphérique, la durée d'humidification :

$$P=k'\tau^n$$

où τ est la durée d'humidification normative associée aux parois du colis.

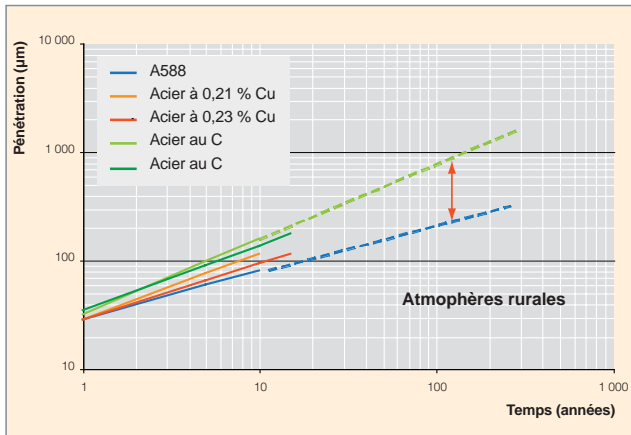


Fig. 140. Évolution de l'épaisseur corrodée pour différents aciers peu alliés en fonction du temps, obtenue à l'aide de lois semi-empiriques pour des atmosphères rurales.

Une approche mécaniste de la corrosion atmosphérique

Les précédentes approches décrites sont empiriques et reposent sur le retour d'expérience (résultats de vieillissement sur une vingtaine d'années, au maximum ; fig. 140) et demandent à être confortées sur le long terme (séculaire), notamment pour tenir compte de l'influence de l'évolution au cours du temps, de la morphologie et de la structure de la couche de rouille formée, sur la vitesse de corrosion [4].

Dans ce but, a été développée une troisième approche de type physico-chimique, décrivant les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours d'un cycle d'humidification-séchage (fig. 141).

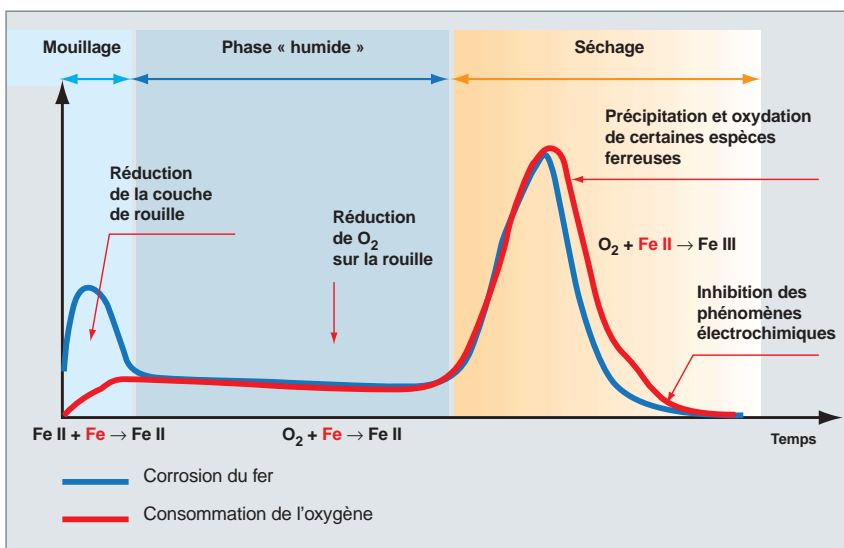


Fig. 141. Représentation des vitesses de corrosion du fer et de consommation de l'oxygène durant un cycle d'humidification-séchage.

Un cycle peut être divisé en trois étapes. La première correspond à la formation de l'électrolyte. Durant cette étape, ce n'est pas l'oxygène mais la couche de rouille qui, en se réduisant, permet l'oxydation du fer. La deuxième étape suppose une épaisseur d'électrolyte formée constante, et l'oxygène est alors l'oxydant qui entraîne une oxydation du métal. Enfin, durant la période de séchage, l'épaisseur du film diminue et l'oxygène ré-oxyde la rouille réduite lors de la première étape.

Pour chaque étape du cycle, il est possible de considérer une étape cinétique limitante et une épaisseur corrodée associée [5].

Ainsi, durant la phase de mouillage, l'étape limitante est supposée être la réduction de la lépidocrocite (phase réductible de la couche de rouille). Cette réaction débute à l'interface métal-oxyde puis progresse vers l'interface externe en paroi des pores de la couche de rouille. Durant la période de phase humide, la limitation cinétique est le résultat d'un contrôle mixte entre une étape de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte, puis dans les pores, et une étape de réduction de cet oxygène sur la rouille réduite lors de la première étape.

Enfin, durant la phase de séchage, la réaction anodique (oxydation du fer) devient prédominante au niveau cinétique, et le processus de corrosion prend fin avec la disparition de la phase aqueuse.

À partir de cette description mécaniste, un modèle a été développé prenant en compte les deux premières étapes du cycle et le début du séchage, et fournissant une épaisseur de métal corrodé sur plusieurs cycles d'humidification-séchage.

Étant donné la participation active de la couche de rouille au processus de corrosion, l'épaisseur corrodée dépend fortement des propriétés (épaisseur, porosité, structure, morphologie, réactivité électrochimique ...) de ces couches d'oxydes, dont l'évolution au cours du temps peut être appréhendée :

- d'une part, en caractérisant des couches issues d'analogues archéologiques (fig. 142) ayant subi une corrosion atmosphérique sous abri ;
- d'autre part, en faisant « vieillir » en enceinte climatique des échantillons d'aciers contemporains (ou archéologiques) pour déterminer une épaisseur corrodée expérimentale, en fonction d'un nombre de cycles d'humidification-séchage fixé (fig. 143).

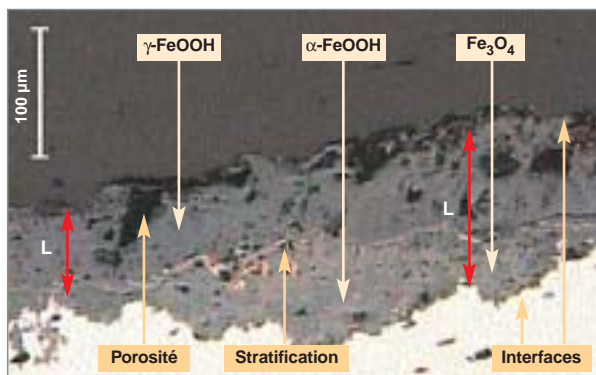


Fig. 142. Couche de rouille observée sur un échantillon d'analogie archéologique : un tirant métallique issu du Palais de Papes en Avignon (800 ans).

Expérimentalement, pour un échantillon vieilli en laboratoire et présentant, au départ, une couche de rouille de 150 µm, la vitesse de corrosion est estimée à environ 0,2 µm.cycle⁻¹ (fig. 143), tandis que le modèle conduit à une valeur de l'ordre de 0,3 µm.cycle⁻¹ dans les mêmes conditions.

Cette différence entre le modèle et l'expérience résulte notamment d'une connaissance insuffisante des caractéristiques des couches d'oxydes et de leur évolution dans le temps et confirme l'importance de leur rôle et de leur prise en compte afin de mieux paramétrer le modèle : porosité (et son évolution dans le temps), phases présentes, leur répartition dans la couche et leur réactivité vis-à-vis de la corrosion atmosphérique. Ces données sont en cours d'acquisition à l'aide de techniques fines de caractérisation (spectroscopie micro-Raman, analyses en absorption X sous rayonnement synchrotron [µXANES]), ainsi que des méthodes électrochimiques. Ces données seront ensuite intégrées dans la modélisation.

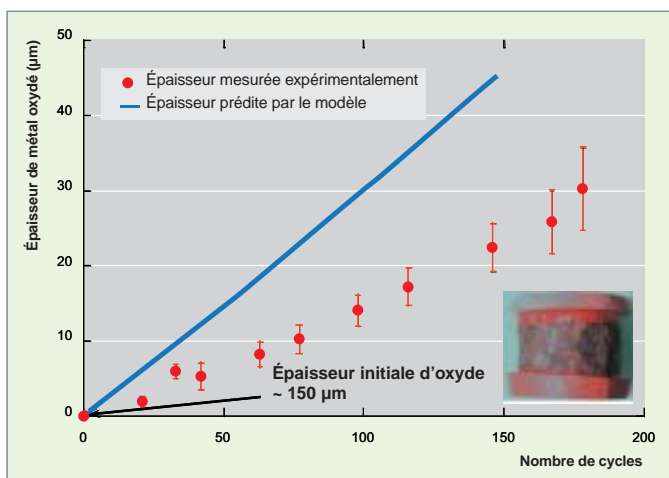


Fig. 143. Épaisseur de métal corrodé sur des échantillons issus de l'aqueduc de Marly (âgés de 220 ans et dont la couche de rouille initiale est de l'ordre de 150 µm), en fonction du nombre de cycles humidification-séchage réalisés en enceinte climatique. Comparaison avec le modèle.

Pour conclure, nous pouvons noter que, à partir de modèles thermo-hydrodynamiques couplés aux approches normatives ou semi-empiriques, une première estimation des épaisseurs de métal consommé conduit à des valeurs comprises, selon les environnements choisis (humidité, pollution ...), entre 200 µm et 800 µm, après deux cents ans de corrosion atmosphérique.

Ces épaisseurs, bien qu'à confirmer par la modélisation mécaniste, restent faibles par rapport à l'épaisseur des parois d'un conteneur.

L'altération des bitumes

Le bitume est une matrice organique issue de la distillation du pétrole et utilisée notamment pour le conditionnement des déchets nucléaires de faible et moyenne activité à vie longue. Vis-à-vis du confinement de la radioactivité, ses principaux avantages sont sa grande imperméabilité, son inertie chimique, son fort taux d'incorporation et sa simplicité de mise en œuvre industrielle.

Les colis de déchets bitumés sont produits industriellement par extrusion de boues radioactives dans les ateliers de La Hague et de Marcoule (voir monographie DEN M5 sur le conditionnement des déchets nucléaires, 2008). Ces boues sont issues des coprécipitations effectuées sur des effluents liquides produits lors des différentes étapes du procédé de traitement du combustible nucléaire usagé. L'extrusion, qui se fait à chaud, consiste à mélanger les boues au bitume alors liquéfié, tout en assurant leur séchage. Le mélange, une fois refroidi et solidifié, présente des hétérogénéités à l'échelle du micromètre (fig. 144), bien qu'il paraisse homogène à l'œil nu. La matrice bitume se distingue donc de la matrice verre, par exemple. Dans le premier cas, les radioéléments (RN) sont précipités sous forme saline et enrobés dans le bitume, alors que, dans le second, ils sont partie intégrante de la structure vitreuse.

Les **enrobés*** produits industriellement et coulés dans des fûts de 220 L contiennent environ 40 % massique de sels pour 60 % de bitume. La majeure partie des sels enrobés provient des réactifs utilisés lors des traitements chimiques d'insolubilisation des radioéléments par coprécipitation. Il s'agit essentiellement du sulfate de baryum, de ferrocyanures et de sulfures de cobalt pour les sels insolubles et du sulfate de sodium et du nitrate de sodium pour les sels solubles.

Différentes qualités de bitume existent, celles-ci se distinguant macroscopiquement par leurs propriétés rhéologiques. Il en résulte la nécessité d'un compromis entre les conditions de mise en œuvre à chaud (un bitume dur s'extrude à une température plus élevée) et de comportement sous radiolyse (un bitume dur gonfle moins). En France, un bitume plus mou que celui utilisé par d'autres pays producteurs (Belgique et Japon, principalement) a été choisi.

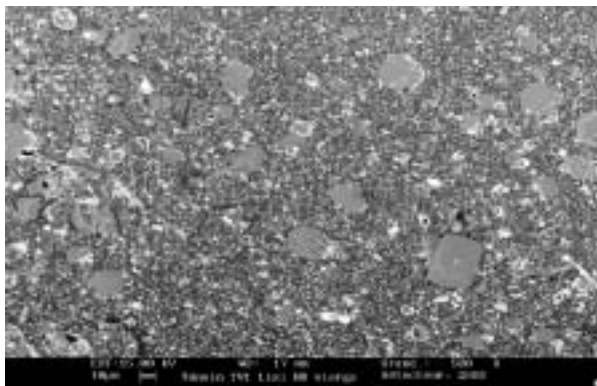


Fig. 144. Observation au microscope électronique à balayage « environnemental » d'un enrobé bitume de synthèse, représentatif des enrobés industriels. Le bitume constitue le fond gris foncé. Les sels majoritaires sont aisés à reconnaître : le nitrate de sodium correspond aux cristaux gris clair de quelques dizaines de micromètres, alors que le sulfate de baryum est présent sous forme de petits points blancs, d'une taille inférieure au μm .

Le procédé de bitumage est de moins en moins utilisé, à l'heure actuelle. Cependant, il existe actuellement environ 70 000 fûts, dont 60 000 fûts produits et entreposés à Marcoule, dès la fin des années 60 et 10 000 fûts produits et entreposés à La Hague, à partir de la fin des années 80, ce qui justifie la poursuite des études sur ces colis.

Une fois produits et refroidis, les colis sont entreposés sur les sites de production et suivis périodiquement dans l'attente de leur transfert vers leur site de stockage définitif. Dans ces différentes situations, le comportement à long terme des colis bitume est déterminé par deux principaux phénomènes : la **radiolyse*** et la **lixiviation***.

L'action de la radiolyse sur l'altération des bitumes

Le bitume est un continuum de composés organiques, de masse molaire variant entre 400 et 4 000 g/mol, majoritairement insaturés et polycycliques. Cette composition organique confère au bitume la propriété d'émettre des gaz de radiolyse, très majoritairement de l'hydrogène, sous l'effet de l'auto-irradiation. Ces gaz sont issus de la rupture des liaisons C-H disponibles.

Selon l'activité incorporée, un fût produit, pendant les cent premières années après la production, entre 1 et 10 L de gaz de radiolyse par an. Le terme source gaz devient inférieur au litre par an après un millier d'années, par suite de la décroissance d'activité. Sur un millier d'années, le volume cumulé est de l'ordre d'un mètre cube par fût.

Des bitumes qui gonflent

Les gaz produits dans tout le volume de l'enrobé se solubilisent dans la matrice jusqu'à saturation (entre 1 et 5 % en

volume). Au-delà, la nucléation de poches de gaz est permise, et, par suite, la croissance des bulles peut conduire à un gonflement de l'enrobé. Certains colis ont montré une vitesse de gonflement de l'ordre du centimètre par an.

L'évolution du gonflement peut, dans certains cas (exemple de colis fabriqués sans aucun vide apical), provoquer un débordement de l'enrobé hors de son conteneur, voire induire une mise en pression. Ce débordement ne remet pas fondamentalement en cause les propriétés confinantes du bitume mais peut nécessiter un reconditionnement, sous peine de provoquer une dégradation mécanique des conteneurs.

La cinétique de gonflement suit une courbe en cloche, avec un maximum atteint en quelques dizaines d'années après production (fig. 145), résultant de la compétition entre l'accumulation de gaz produit par radiolyse, d'une part (terme source RN), et de leur évacuation par différents mécanismes de transport, d'autre part.

La migration ascensionnelle des bulles de gaz, de plus faible densité que l'enrobé, permet de limiter le gonflement. Elle est d'autant plus efficace que les bulles sont volumineuses et que la viscosité de l'enrobé est faible. La diffusion / perméation, quant à elle, contribue à l'évacuation d'environ 1 L/an de gaz.

Ces différents mécanismes ont été mis en évidence expérimentalement sur enrobés inactifs de synthèse, pour lesquels l'auto-irradiation a notamment été simulée par irradiation externe, et sur des enrobés actifs pour validation. Une expérimentation directe consiste, pour une irradiation contrôlée, à corréliser la production des gaz (par prélèvements et dosages) au gonflement (radiographie X). La solubilité des gaz dans l'enrobé, la tension superficielle du bitume, la viscosité et les coefficients de diffusion des gaz (de l'ordre de 10^{-11} m²/s) sont éga-

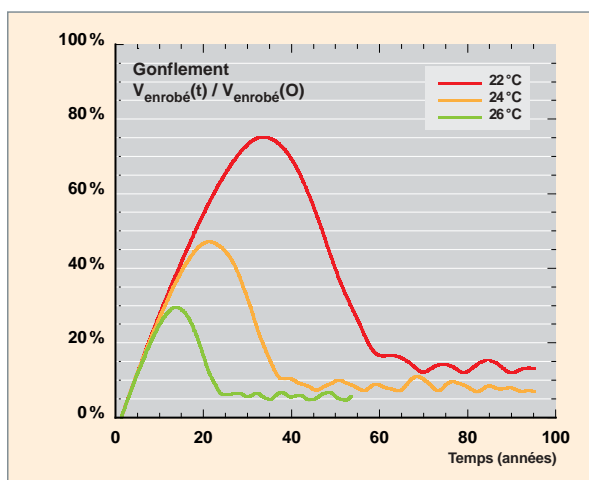


Fig. 145. Variation avec la température de la cinétique de gonflement d'un enrobé bitume de référence. La température influence la viscosité de l'enrobé et impacte donc la capacité d'évacuer les gaz de radiolyse par migration ascensionnelle des bulles créées.

lement déterminés expérimentalement. L'ensemble des phénoménologies et des données expérimentales sont mises en œuvre dans un code numérique, JACOB2, qui permet de déterminer l'évolution du gonflement dans le temps (fig. 145).

L'utilisation du code JACOB2 permet, par exemple, d'optimiser les paramètres de fabrication des colis bitume pour contrôler le gonflement (remplissage partiel des fûts, limites d'activité incorporable, piégeage chimique des gaz de radiolyse dans les premières années de vie du colis, etc.).

Ainsi, par exemple, l'ajout d'un dopant, à base de sulfure de cobalt, a pour fonction d'oxyder *in situ* l'hydrogène produit et d'inhiber pendant un temps donné son accumulation dans l'enrobé [6]. Aucun gonflement n'est alors attendu sur la période effective de piégeage, et nous profitons de la décroissance du terme source hydrogène pour diminuer l'amplitude du gonflement.

Le rôle de la lixiviation* dans l'altération des bitumes [7,8]

Bien que le bitume pur soit très peu perméable à l'eau et aux espèces dissoutes, la présence initiale de sels favorise la reprise d'eau par diffusion et osmose. Au contact de l'eau à l'intérieur de l'enrobé, les sels les plus solubles passent localement en solution. La formation de poches de solutions salines entraîne le développement de la porosité, qui facilite la diffusion des espèces dissoutes vers le lixiviat extérieur.

Les cinétiques de reprise d'eau et de relâchement des sels les plus solubles suivent des lois en racine carrée du temps, caractéristiques d'un mécanisme de diffusion. Ces cinétiques sont principalement contrôlées par les teneurs et solubilités des différentes espèces salines enrobées, d'une part, et, par l'activité de la solution lixiviante, d'autre part (fig. 146). En effet,

l'augmentation de l'activité de la solution lixiviante, qui est contrôlée principalement par la concentration en nitrate de sodium, produit une augmentation de la cinétique de la reprise d'eau et du relâchement des sels solubles.

À noter que, pour un temps d'altération donné, la reprise d'eau est environ 100 fois plus rapide que le relâchement des sels les plus solubles, ce qui est à relier aux valeurs des coefficients de diffusion effectifs déterminés expérimentalement par ailleurs, et qui sont de l'ordre de 10^{-13} m²/s pour l'eau et, en moyenne, de l'ordre de 10^{-15} m²/s pour des sels solubilisés dans l'eau. Cette différence a pour conséquence le gonflement de l'enrobé, lié à la maturation de la zone poreuse et à l'avancée du front de lixiviation (fig. 147). Ainsi la profondeur du front de dissolution des sels solubles (qui matérialise, par conséquent, l'épaisseur de matière réellement dégradée) progresse dans l'enrobé en suivant une loi proportionnelle à la racine carrée du temps (de l'ordre de quelques mm/an^{1/2}).

L'ensemble des données expérimentales obtenues pour des conditions aux limites très variées (lixiviation sous eau liquide renouvelée ou stagnante, eau pure ou représentative d'un milieu argileux ou cimentaire, altération par l'humidité de l'air) a été intégré dans le code opérationnel COLONBO, qui détermine, par un couplage chimie-transport, et ce, de manière majorante, les transferts de matière entre un enrobé en cours de lixiviation, son colis de stockage et la barrière ouvragée.

Nous noterons, enfin, que ces études sont effectuées en prenant comme référence le relâchement de sels traceurs, de grande solubilité, comme le nitrate de sodium. Des essais sur enrobés actifs ont confirmé le caractère majorant de cette approche, puisqu'il a été montré que les vitesses de relâchement des radionucléides sont inférieures de deux à quatre ordres de grandeur à celles des sels traceurs.

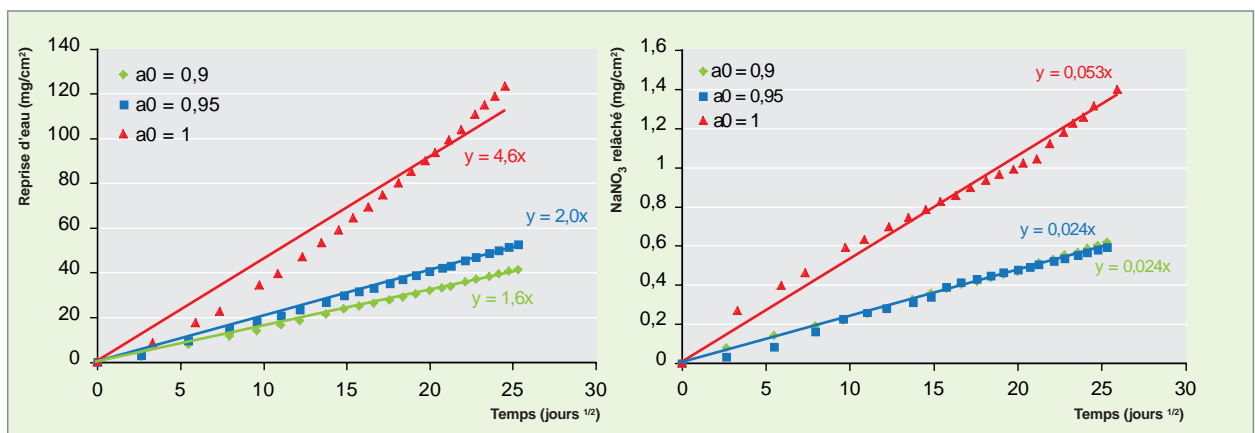


Fig. 146. Cinétiques expérimentales de reprise d'eau et de relâchement des sels, lors de la lixiviation d'un enrobé bitume, en fonction de la racine carrée du temps et pour trois conditions d'activité du lixiviat périodiquement renouvelé.

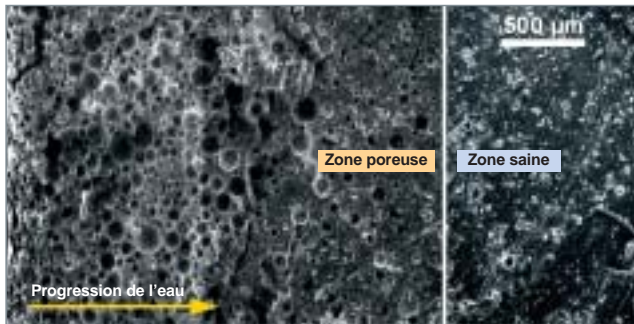


Fig. 147. Observation au microscope électronique à balayage « environnemental » d'une coupe transversale d'un enrobé bitume de synthèse, altéré un an en eau pure périodiquement renouvelée. Les cratères sombres, plus nombreux dans la partie gauche de l'enrobé, mettent en évidence les poches de solution saline provenant de la reprise d'eau. Les points blancs présents essentiellement dans la partie droite sont des sels secs, non atteints par l'eau, à cette échéance.

Des prédictions opérationnelles robustes sur l'altération des bitumes

Prédire le comportement à long terme des matériaux de confinement (termes sources gaz ou RN, dans notre cas) suppose un couplage itératif entre expériences et simulations numériques, que l'on peut décomposer en quatre phases : identification des mécanismes prépondérants, modélisation phénoménologique, simulation numérique, validation par l'expérience.

La robustesse de cette approche repose d'abord sur un ciblage des conditions d'altération les plus défavorables pour le matériau, choisies pour être majorantes et raisonnablement représentatives des conditions d'évolution. Puis, dans un second temps, les mécanismes et couplages phénoménologiques sont affinés afin de réduire les marges prises (gain en représentativité) ou d'étendre le périmètre d'applicabilité des prédictions.

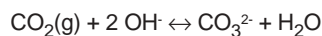
Par exemple, le couplage entre effets de radiolyse et lixiviation, écarté en raison de temps caractéristiques suffisamment distincts, est actuellement revisité afin de mieux représenter l'effet du vieillissement de la matrice sur l'évolution à long terme de ses propriétés rhéologiques et de transport de matière (couplage porosité-transport).

De la même façon, la prise en compte de volumes d'expansion finis (conteneur, colis de stockage, barrière ouvragée ou géologique), potentiellement atteints en conditions de radiolyse comme de lixiviation, les pressions de gonflement, la résistance mécanique du colis et de son environnement, et la rétroaction de la contrainte volumique sur les termes sources gaz ou sur la lixiviation deviennent alors les nouveaux champs d'investigation [9]...

Le comportement du béton armé et la corrosion des armatures

Le béton armé est l'un des matériaux de structure les plus largement utilisés dans l'industrie. Il est le matériau constitutif des enceintes de confinement des réacteurs nucléaires et de leurs aéroréfrigérants. Il est également utilisé pour le conditionnement des déchets nucléaires (voir la monographie DEN M5 sur le conditionnement des déchets), les structures en béton armé assurant non seulement un rôle dans la tenue mécanique mais également, dans certains cas, un rôle de **confinement*** des radionucléides. Cela impose des bétons capables de garder leur intégrité sur de longues échelles de temps, et donc d'étudier ce type de matériau pour mieux prévoir sa dégradation, et pour s'en prémunir.

L'acier faiblement allié est utilisé comme matériau pour les armatures du béton, car il est à l'état passif lorsque l'enrobage de béton n'est pas dégradé. Cependant, lorsque la structure est placée à l'atmosphère, le dioxyde de carbone réagit pour se dissoudre en solution alcaline, suivant la réaction :



Cette réaction entraîne une évolution physico-chimique du béton, via la précipitation de carbonates de calcium à partir de la portlandite constitutive du matériau.

Afin de simuler ce phénomène, le modèle de carbonatation atmosphérique, implanté dans le code Cast3m, considère que le béton est constitué de trois phases – solide (hydrates du ciment), liquide (eau interstitielle), gazeuse (CO_2) –, aux interfaces desquelles se produisent des réactions chimiques de dissolution, de précipitation, de vaporisation et de liquéfaction, associées à des phénomènes de transport (eau, CO_2) et d'évolution de la microstructure [10]. Les simulations sont en relativement bon accord avec les résultats expérimentaux ; néanmoins, des efforts de validation pour la carbonatation en milieu naturel doivent être entrepris.

Des premières extrapolations sur des périodes séculaires fournissent, à trois cents ans, des valeurs d'épaisseurs carbonatées globalement comprises entre 10 et 30 mm pour un béton de 15 % de porosité (fig. 148). On notera que ces valeurs sont inférieures à l'épaisseur d'enrobage standard normalisée des armatures dans un béton armé (40 mm).

La carbonatation conduit, notamment, à une baisse du pH de la solution interstitielle du béton jusqu'à des valeurs pour lesquelles les armatures en acier ne sont plus passives. C'est alors la période dite « de corrosion à l'état actif ». Les conséquences de cette corrosion des armatures sont de deux ordres pour l'ouvrage en béton armé (fig. 149) :

- d'une part, la formation d'une couche d'oxydes plus volumineux que l'acier initial sera susceptible de provoquer une fis-

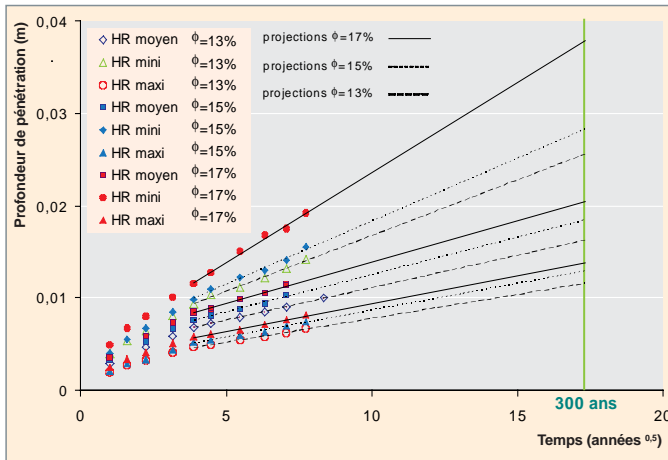


Fig. 148. Évolution de la profondeur de pénétration de la calcite en fonction du temps pour des bétons de porosités variables (13, 15 et 17 %) et pour différentes humidités relatives (HR = 70, 75 et 80 %). Projection à 300 ans (régression linéaire avec la racine carrée du temps).

suration, voire un éclatement du béton. Dans ces conditions, les propriétés de transport et de confinement du béton sont altérées ;

- d'autre part, la perte de section des armatures durant le processus de corrosion a pour conséquence une perte de capacité portante de la structure. La durée de vie de l'ouvrage en est alors diminuée.

Une démarche de type « génie civil », essentiellement fondée sur une approche semi-empirique (« règles de l'art »), ne permettant pas d'appréhender de façon satisfaisante la prévision du comportement à long terme, un programme de R&D a été lancé à l'initiative du CEA, avec la volonté d'y associer les contributions d'acteurs industriels et de la communauté scientifique impliquée dans le domaine (EDF et ANDRA, LMT Cachan⁵, LMDC Toulouse⁶, CEBTP⁷, LCPC⁸, LRMH⁹...).

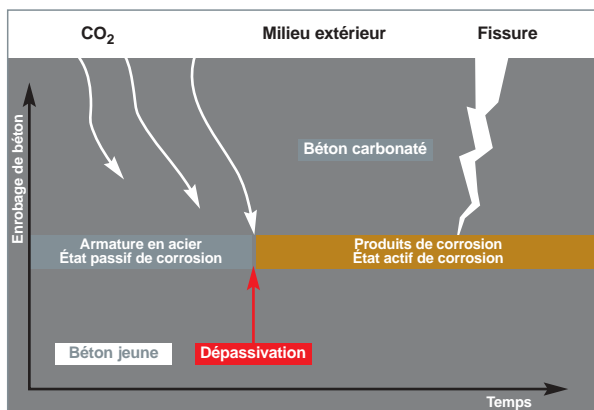


Fig. 149. Représentation schématique de l'évolution avec le temps de l'interface métal / béton durant le processus de corrosion des armatures.

Ce programme a pour objectif l'étude et la modélisation sur le long terme (séculaire) des interactions entre les matériaux CIMentaires et METALIques (CIMETAL) en conditions atmosphériques et de leur impact sur la tenue mécanique du matériau (fissuration ; capacité portante ...). La démarche est de type micro-macro, l'ensemble de ces travaux devant, *in fine*, conduire à la mise en place d'un modèle couplé prenant en compte le transport des agents agressifs dans le milieu cimentaire, les mécanismes de corrosion des armatures, l'endommagement du béton d'enrobage, jusqu'à la capacité portante résiduelle d'ouvrages [11]. Quelques avancées récentes du programme sont soulignées ci-dessous.

Phénoménologie de la corrosion des bétons armés

À l'échelle microscopique, « échelle de la microstructure du matériau », la compréhension des phénomènes de dégradation des bétons et de la corrosion des armatures repose sur nombre d'acquisitions de données expérimentales sur des échantillons de laboratoire (pâtes, béton armés, armatures seules ...) ou sur des analogues anciens / archéologiques constitués de fers anciens noyés dans des liants âgés de 50 à plus de 600 ans (du château d'eau de Saclay au Palais des Papes en Avignon !...). Les études en laboratoire visent à accélérer les phénomènes de corrosion et à étudier l'influence séparée de paramètres physico-chimiques bien maîtrisés (pH, composition chimique de la solution, potentiel redox, etc.). Les observations sont réalisées via une large gamme de techniques analytiques pour certaines très pointues (la microscopie optique, la spectrométrie à énergie dispersive couplée à la microscopie électronique à balayage, la porosimétrie mercure, la micro-spectroscopie Raman, la diffraction et micro-diffraction de rayons-X ...).

Le faciès de l'interface métal / béton à long terme est toujours semblable, quels que soient l'âge et la provenance des échantillons, la nature des fers (microstructure, inclusions), et des liants (morphologie, porosité, composition chimique), avec la succession de quatre zones (fig. 150 et fig. 151) [12] :

- métal ;
- couche de produits denses, principalement constituée d'oxydes et d'oxy-hydroxydes de fer ;
- milieu transformé, dans laquelle le fer a diffusé dans le matériau cimentaire, depuis le métal ;
- liant.

L'épaisseur de la « couche de produits denses » varie de quelques dizaines de micromètres pour les échantillons les plus récents à plusieurs millimètres pour le Palais des Papes

5. Laboratoire de mécanique et technologie de l'ENS Cachan.
 6. Laboratoire matériaux et durabilité des constructions.
 7. Centre d'expertise du bâtiment et des travaux publics.
 8. Laboratoire central des Ponts et Chaussées.
 9. Laboratoire de recherche sur les monuments historiques.

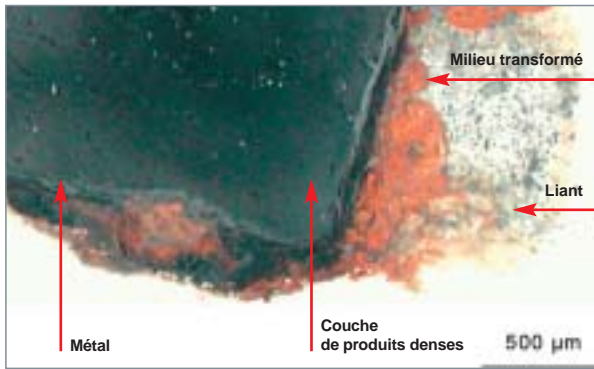


Fig. 150. Macrographie d'un échantillon de fer ancien noyé dans un matériau cimentaire (église Saint-Gervais, Paris, 350 ans) [12].

en Avignon, par exemple, âgé de 650 ans. De même, l'épaisseur du « milieu transformé » est croissante avec l'âge des échantillons, d'une centaine de micromètres à plusieurs millimètres. Les vitesses de corrosion moyennes déterminées à partir de ces épaisseurs sont inférieures à 8 µm/an.

De plus, l'évolution de cette interface métal / liant hydraulique est très sensible aux espèces présentes dans le milieu [13], et en particulier à la composition chimique de la solution interstitielle, qui, elle-même, dépend de la composition du matériau cimentaire. Par exemple, pour une même valeur de pH de la solution (égale à 8,3, dans cet exemple), en présence ou non de silicates (provenant de la dissolution ou non des silicates de calcium hydratés du matériau cimentaire), les vitesses de corrosion moyennes mesurées à l'aide de pertes de masses peuvent varier d'un facteur 2.

L'enrobage de béton autour de l'armature représente une barrière de transport pour l'oxygène, oxydant de la réaction de corrosion. La diffusion de l'oxygène à travers les pores en phase liquide ou en phase gazeuse est directement liée au degré de saturation du matériau cimentaire. Un modèle couplé séchage du béton / corrosion des armatures [14] a ainsi pu être proposé, permettant de décrire et de prévoir la corrosion des armatures, en fonction de l'évolution du degré de saturation

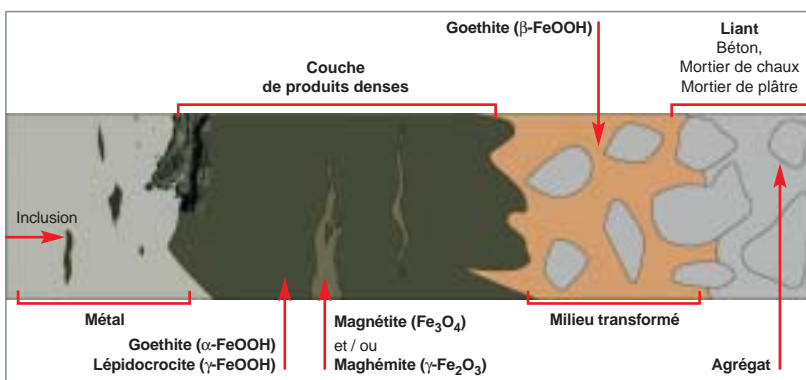


Fig. 151. Représentation schématique de l'interface métal / matériau cimentaire [12].

tion du béton. L'équation gouvernant la vitesse de corrosion (proportionnelle au flux d'oxygène consommé) est alors la suivante :

$$j_{O_2} = \frac{c_{O_2}}{\frac{1}{k\phi S_r} + \frac{e_{CPD}}{D_{O_2,CPD}(t)} + \frac{e_{MT}}{D_{O_2,MT}(t)} + \frac{e_{Béton}}{D_{O_2,Béton}(t)}}$$

Avec k : la constante cinétique de réduction de l'oxygène [m/s], ϕ : la porosité de la couche de produits denses (CPD), S_r : le degré de saturation de la CPD, e_{CPD} , e_{MT} et $e_{Béton}$: respectivement les épaisseurs de la couche de produits denses, du milieu transformé et du béton [m], C_{O_2} : la teneur en oxygène de l'atmosphère [mol/m³], $D_{O_2,CPD}$, $D_{O_2,MT}$ et $D_{O_2,Béton}$: le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène respectivement dans la couche de produits denses, dans le milieu transformé et dans le béton [m²/s].

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau cimentaire évolue selon [15] :

$$D_{O_2,Béton}(t) = a(1 - HR(t))^b$$

Où a [m²/s] et b sont deux paramètres obtenus à partir de courbes expérimentales, dépendant de la nature du matériau cimentaire et du rapport eau / ciment du béton.

L'évolution de l'humidité relative (HR) avec le temps est déterminée à l'aide d'un modèle de séchage du béton.

Il est alors possible d'estimer la prise d'épaisseur de la couche de produits de corrosion, en fonction de l'âge de l'objet.

Conséquence de la corrosion des armatures : l'endommagement mécanique des bétons armés

La modélisation de la fissuration de l'enrobage liée aux déformations imposées par l'augmentation de volume des produits de corrosion à l'interface métal / béton passe par la description de la cinétique de ces déformations et par leur influence sur le comportement mécanique du composite : acier, couche corrodée, béton.

Le modèle d'endommagement CORDOBA (CORrosion et ENDOmmagement du Béton Armé), développé à l'aide du logiciel d'éléments finis CAST3M du CEA, donne accès aux faciès de fissuration d'objets en béton armé, ainsi qu'aux cinétiques d'apparitions de ces fissures.

La couche de corrosion est modélisée à l'aide d'éléments d'interfaces placés entre l'acier et le béton, dont l'évolution

de l'épaisseur avec le temps est décrite à partir de ses propriétés mécaniques (normales et tangentielles à l'armature), selon les équations suivantes :

$$k_n(t) = \frac{E}{e_{CPD}(t)} \quad \text{et} \quad k_t(t) = \frac{E}{2(1+\nu) \times e_{CPD}(t)}$$

où k est la raideur de l'élément d'interface, E est le module d'Young de la couche de produits de corrosion (CPD) [en GPa], ν est le coefficient de Poisson de cette couche et $e_{CPD}(t)$ est la prise d'épaisseur de la CPD avec le temps (voir chapitre précédent).

CORDOBA a été récemment testé [16], à la fois lors d'essais en laboratoires sur des poutres soumises à des dégradations accélérées (fig. 152), et en comparant les prédictions d'endommagement du béton aux fissurations visibles sur un bâtiment ancien (château d'eau Perret du CEA Saclay).

Les différents processus d'altération des bétons armés peuvent ainsi être hiérarchisés, au fur et à mesure de l'avancement des études, selon leur influence sur la durée de vie des ouvrages en béton armé. Par exemple,

- l'évolution du degré de saturation du béton a un impact majeur sur les cinétiques de corrosion : un béton armé subissant des cycles humidification / séchage s'endommagera plus rapidement que le même objet placé en conditions d'humidités constantes ;
- la composition chimique du matériau cimentaire joue un rôle prépondérant : nous pouvons citer le cas des silicates qui ont un effet inhibiteur pour la corrosion ;
- du point de vue mécanique, le positionnement des armatures dans l'ouvrage est stratégique pour sa durée de vie (espacement entre armatures, diamètre des fers, etc.).

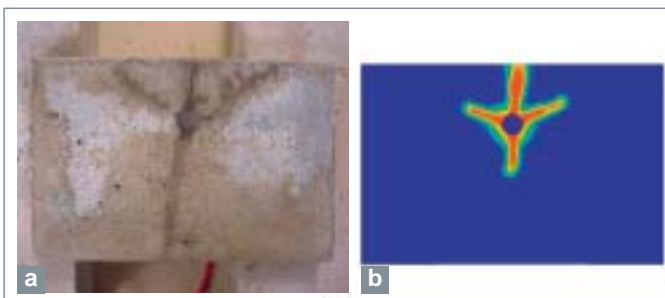


Fig. 152. Comparaison des faciès de fissuration observés et simulés.
a) Faciès de fissuration d'une poutre en béton armé ayant subi une corrosion accélérée via l'imposition d'un courant électrique à l'armature.
b) Faciès prédit à l'aide du modèle CORDOBA [7].

Le comportement du béton en environnement thermique sévère

Dans les installations d'entreposage, les bétons sont susceptibles d'être utilisés pour les galeries, les voûtes, les puits ou les dalles. Ces ouvrages ou structures en béton doivent pouvoir assurer, d'une part, l'atténuation des rayonnements issus des déchets et, d'autre part, résister à des chargements thermiques plus ou moins sévères, différents de ceux habituellement considérés dans le génie civil classique, par exemple pour la tenue au feu (amplitude moindre, mais durée plus importante).

Il est nécessaire de vérifier que l'intégrité et la durabilité des structures en béton ne sont pas remises en cause par ces sollicitations thermiques, et ce, sur une durée séculaire. En ambiance thermique, les désordres observés dans les bétons sont soit d'origine thermo-mécanique (effet des gradients thermiques), soit d'origine thermo-hydrrique (pression de vapeur interne) ; ils peuvent se manifester soit à l'échelle microscopique (échelle de la pâte de ciment), soit à l'échelle du matériau, soit à l'échelle de la structure. Nous avons donc affaire à des effets thermo-hydro-mécaniques (THM), dans lesquels les phénomènes à l'œuvre (séchage, vaporisation, retrait, contraction, dilatation, fissuration, évolution de la microstructure ...) sont fortement couplés.

Afin de disposer d'un outil prédictif du comportement THM couplé des structures / ouvrages en béton, il est nécessaire :

- d'acquérir expérimentalement les valeurs des données d'entrée THM pour les modèles, d'identifier les paramètres dimensionnants et l'évolution des propriétés avec la température ;
- de développer des modèles prédictifs phénoménologiques ;
- de valider expérimentalement, aussi bien à l'échelle du matériau (en terme d'hypothèses) qu'à l'échelle de structures métriques (essais sur maquettes) représentatives d'ouvrages [17].

En termes d'environnement thermique, un dimensionnement à 80 °C (fondé sur les normes) est retenu, mais des domaines plus étendus (60 °C à 450 °C) sont explorés en laboratoire, afin d'évaluer les marges et les situations non nominales.

Le comportement en température du béton armé à l'échelle du matériau

Les propriétés mécaniques des bétons varient avec la température : entre 20 et 200-250 °C, nous observons une évolution décroissante monotone de la résistance en compression et en traction, du module élastique et du coefficient de Poisson. Le cyclage thermique et la cinétique de chauffe (0,1 – 10 °C/min) [20] n'influent que marginalement sur les propriétés THM résiduelles des bétons (fig. 153).

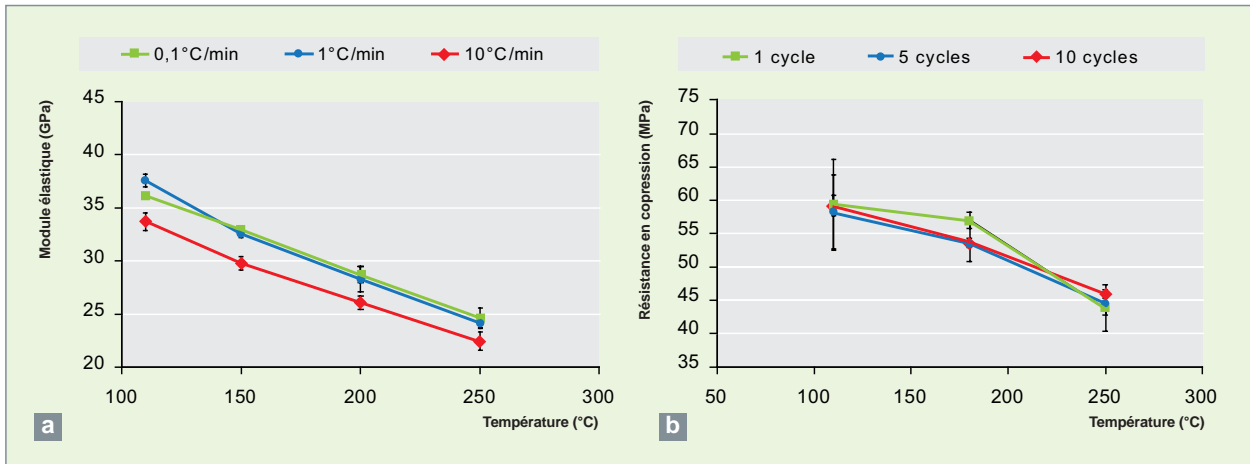


Fig. 153. Évolution des propriétés mécaniques résiduelles du béton standard de type « haute performance » après traitement thermique à 250 °C ; a) Effet de la cinétique de montée en température ; b) Effet de chargements thermiques cycliques.

L'impact du type de granulats a également été exploré, ainsi que l'effet relatif à l'état hydrique des matériaux [17]. Jusqu'à 250 °C, un béton à base de granulats calcaire et un béton à base de granulats silico-calcaire présentent des endommagements très similaires. En revanche, à 450 °C, c'est le béton à base de granulats silico-calcaire qui présente un endommagement global plus important.

Par ailleurs, à partir de 250 °C, l'endommagement d'un béton « hautes performances » (BHP) standard est nettement plus significatif, avec l'observation de fissures de quelques dizaines de μm d'ouverture.

Le comportement en température du béton armé, à l'échelle des structures

Différents essais à échelle représentative (métrique) ont été réalisés pour étudier le comportement du béton armé sous sollicitation thermique. Nous pouvons citer les essais BETHY I et II (dédiés à l'étude de l'impact de la cinétique de chauffe), les essais SESBI (dédiés à l'étude des effets hydro-mécaniques) et les essais réalisés dans la maquette MAQBETH (dédiée à l'étude de l'effet d'un gradient thermique important) [fig. 154]. Cette dernière est une structure annulaire en béton armé BHP – 66 MPa – de 25 tonnes, de 3 m de hauteur, 2,20 m de diamètre, 60 cm d'épaisseur (fig. 139). Elle a été instrumentée avec différents types de capteurs (au total, environ 120 capteurs) : thermocouples, capteurs de pression de gaz et capteurs d'humidité relative, jauges de déformation et capteurs LVDT (fig. 155) [18].

L'essai MAQBETH a été réalisé avec un gradient de température élevé (≈ 230 °C/m) et une cinétique de chauffe de l'ordre de 0,1 °C/min, et a permis de mettre en évidence que, dans ces conditions, la fissuration peut intervenir assez tôt au cours du transitoire thermique (< 24 h), et qu'elle conditionne forte-

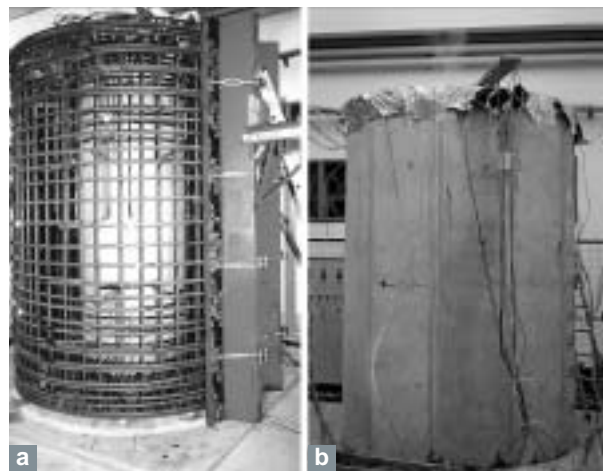


Fig. 154. Vue de la maquette MAQBETH dédiée à l'étude de l'altération du béton armé : a) Ferrailage de la structure ; b) Dispositif en cours d'essai.

ment (couplage hydro-mécanique) les transferts de l'eau sous forme liquide et sous forme gazeuse, au travers du béton. Néanmoins, cette fissuration n'induit pas de répercussions significatives sur le plan mécanique global de la structure. Par ailleurs, des pressions interstitielles de pore (pression de gaz) de l'ordre de 0,1 MPa ont été observées à la frontière de la zone saturée au palier de température 200 °C. Ces pressions sont suffisamment élevées pour qu'il soit nécessaire de les prendre en compte dans la modélisation.

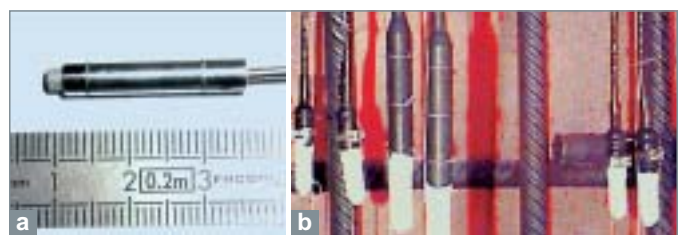


Fig. 155. Dispositifs d'instrumentation de l'essai MAQBETH : a) Capteur de pression interstitielle ; b) Disposition des sondes hygrométriques le long du ferrailage.

La simulation et la prédiction du comportement thermo-hydro-mécanique des bétons armés

La réalisation de calculs de cas tests fondés sur ces essais sur maquettes a permis de s'assurer d'un bon niveau de réponse des outils de modélisation et de simulation, d'identifier et confirmer les paramètres dimensionnants (effet des gradients thermiques, importance de la fissuration sur le transport et des transferts hydriques sur les phénomènes de séchage) et d'apprécier les marges de fonctionnalité.

Les différents travaux expérimentaux et de développement d'outils de modélisation et de simulation sous Cast3m (modèle thermo-hydrrique THYDR, modèle thermo-mécanique en plasticité de type Drucker-Prager DP II, approche hydro-mécanique) ont permis d'aboutir à un modèle thermo-hydro-mécanique simplifié (THMs) adapté à la simulation du comportement des bétons soumis à des températures inférieures à 250 °C [19].

Le modèle THMs est fondé sur une approche de type mécanique des milieux poreux insaturés et s'appuie, par ailleurs, sur des travaux de référence, tant du point de vue matériaux que du point de vue modélisation [20, 21].

Ce modèle est simplifié, dans le sens où il adopte l'hypothèse selon laquelle la phase gazeuse n'est constituée que de vapeur d'eau, l'air sec étant négligé (modèle dit « à un seul champ de pression »). Il repose sur les équations de conservation des masses d'eau liquide et de vapeur, de la conservation de l'énergie (équation de la chaleur) et d'une formulation de type Bishop pour le comportement mécanique. Les équations sont résolues par la méthode des éléments finis dans Cast3m, avec un schéma en temps implicite et en considérant une résolution itérative (à l'exception de l'équation mécanique, comportement élastique). Ce modèle a récem-

ment été amélioré en introduisant la fissuration du béton par une approche de type mécanique de l'endommagement [19].

Le modèle THMs a déjà fait l'objet d'exercices de validation (sans ajustement) à partir de différents essais ayant consisté à chauffer (entre 100 et 250 °C avec des cinétiques allant de 0,1 à 10 °C/min) des structures (instrumentées) en béton et béton armé de différentes échelles – essai sur éprouvette cylindrique 16 x 32 (cm) dit essai pression, ou à l'échelle métrique avec les essais BETHY et MAQBETH – (fig. 156). De bons accords sont globalement observés entre les données expérimentales et les simulations, ce qui démontre la robustesse du modèle THMs tenant compte de l'endommagement.

D'un point de vue scientifique, de très nombreuses connaissances et données nouvelles ont été acquises sur le comportement des bétons en environnement thermique, tant sur l'évolution du matériau et de ses propriétés avec la température, que sur le développement d'outils de simulation basés sur des modèles physiques et validés sur différentes échelles.

D'un point de vue opérationnel, on montre que, lorsqu'un béton « hautes performances » a été soumis à une sollicitation thermique de 80 °C sur une durée conséquente, les précautions initiales de dimensionnement et de choix du matériau permettent de garantir ses fonctionnalités sur une période d'ordre séculaire.

La poursuite de ces travaux de R&D concerne notamment la prise en compte du mécanismes de fluage en température (déformations différées) et l'acquisition de données de base encore manquantes (isothermes de températures, impact de la fissuration sur les coefficients de transport...) En complément, à l'échelle d'un ouvrage en grandeur réelle, l'essai de chauffe à 80 °C de la voûte de la galerie GALATÉE sur Marcoule, sur une longue durée (supérieure à un an) et avec un suivi dans le

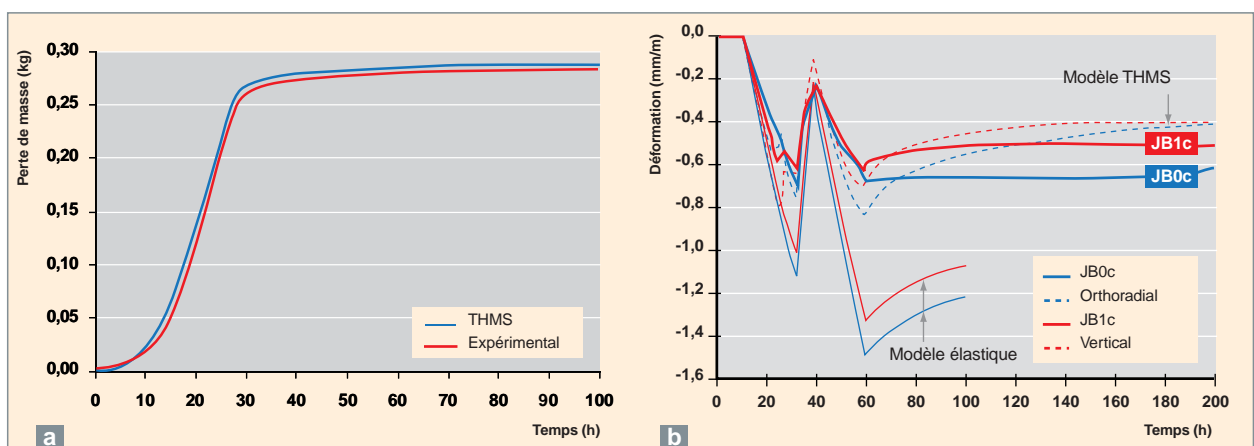


Fig. 156. Exemples d'exercices de validation du modèle thermo-hydro-mécanique simplifié (THMs) avec prise en compte de l'endommagement : a) Perte de masse d'une éprouvette en béton 16*32 cm associée au départ de l'eau libre et à la déshydratation des phases solides [22].

b) Déformations mécaniques verticale et orthoradiale dans le plan médian de la maquette MAQBETH. Les variations brusques de déformations sont dues au chargement en température : celle-ci diminue de 150 à 75 °C entre 31 et 39 h et augmente de nouveau pour atteindre 200 °C à 60 h [23].

temps via l'instrumentation introduite lors de la construction, constitue un outil de démonstration technologique et de tests pour les modèles (évaluation de leur caractère prédictif).

Nous pouvons noter que ces connaissances phénoménologiques et l'expertise acquises, ainsi que les modèles et la démarche développés dans ce contexte, peuvent être étendus à d'autres problématiques liées à la tenue des bétons en température (tenue au feu des bétons, forages pétroliers).

► Références

- [1] C. DEGRANGES, N. BERTRAND, K. ABBAS, D. MONCEAU and D. POQUILLON, *Mat. Sci. Forum*, 461-464 (2004), p. 481.
- [2] N. BERTRAND, C. DESGRANGES, D. GAUVAIN, D. MONCEAU and D. POQUILLON, *Mat. Sci. Forum*, 461-464 (2004), p. 591.
- [3] M. BAKLOUTI, N. MIDOUX, F. MAZAUDIER and D. FÉRON, « *Estimation of the atmospheric corrosion on metal containers in industrial waste disposal* », *Journal of hazardous materials*, 85, 3 (2001), p. 273.
- [4] P. DILLMANN, F. MAZAUDIER and S. HOERLÉ, « *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion* », *Corrosion science*, 46 (2004), pp. 1401-1429.
- [5] L. MARÉCHAL, S. PERRIN, P. DILLMANN and G. SANTARINI, « *Study of the atmospheric corrosion of iron by ageing historical artefacts and contemporary low-alloy steel in a climatic chamber: comparison with mechanistic modelling* », in « *Corrosion of metallic heritage artefact, Investigation, conservation and prediction for long term behaviour* », EFC Series n°48, 2007, pp. 131-151.
- [6] S. CAMARO, Q. RAGETLY et C. RIGLET-MARTIAL, « *Composé piègeur de l'hydrogène, procédé de fabrication et utilisation* », *Patent 2*, 859, 202 (2003).
- [7] J. SERCOMBE, B. GWINNER, C. TIFFREAU, B. SIMONDI-TEISSEIRE and F. ADENOT, « *Modelling of bituminized radioactive waste leaching. Part I: Constitutive equations* », *Journal of Nuclear Materials*, 349 (2006), pp. 96-106.
- [8] B. GWINNER, J. SERCOMBE, C. TIFFREAU, B. SIMONDI-TEISSEIRE, I. FELINES and F. ADENOT, « *Modelling of bituminized radioactive waste leaching. Part II: Experimental validation* », *Journal of Nuclear Materials*, 349 (2006), pp. 107-118.
- [9] X. LEFEBVRE, J. SERCOMBE, A. LEDIEU, B. GWINNER and F. ADENOT, « *Bituminized waste leaching in restricted and free swelling conditions: Mechanisms and analytical modelling* », *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 932 (2006).
- [10] B. BARY and A. SELLIER, « *Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete* », *Cement and Concrete Research*, 34 (2004), pp. 1859-1872.
- [11] V. L'HOSTIS (sous la dir. de), « *Benchmark des poutres de la Rance – Diagnostic et modélisation mécanique des poutres en béton armé et précontraint atteintes par la corrosion des aciers* », Numéro Spécial de la Revue européenne de génie civil, vol. 1-2 (Janvier 2007).
- [12] W.J. CHITTY, P. DILLMANN, V. L'HOSTIS and C. LOMBARD, « *Long term corrosion resistance of metallic reinforcements in concretes – A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts* », *Corrosion Science*, 47 (2005), pp. 1555-1581.
- [13] B. HUET, V. L'HOSTIS, F. MISERQUE and H. IDRISSEI, « *Electrochemical behaviour of mild steel in concrete: influence of pH and carbonate content of concrete pore solution* », *Electrochimica Acta*, 51 (2005), pp. 172-180.
- [14] B. HUET, V. L'HOSTIS, G. SANTARINI, D. FÉRON and H. IDRISSEI, « *Steel corrosion in concrete: determinist modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree* », *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 1918-1932 (2007).
- [15] V.G. PAPANAKIS, C.G. VAYENAS and M.N. FARDIS, « *Durability of building materials and components* », 1991: Baker, J.M. and Nixon, P.J. and Majumdar, A.J. and Davies, H Eds.
- [16] Q.T. NGUYEN, S. CARE, A. MILLARD et Y. BERTHAUD, « *Analyse de la fissuration du béton armé en corrosion accélérée* », *Comptes rendus mécanique*, vol. 335, pp. 99-104 (2007).
- [17] C. GALLÉ and J. SERCOMBE, « *Permeability and pore structure evolution of silico-calcareous and hematite high-strength concretes submitted to high temperatures* », *Materials and Structures*, 34 (2001), pp. 619-628.
- [18] G. RANC, « *Comportement des bétons à haute température* », *Revue française de génie civil*, 7 (2003), p. 397-424.
- [19] B. BARY, S. DURAND, G. RANC and O. CARPENTIER, « *A coupled thermo-hydro-mechanical model for concrete subjected to moderate temperatures* », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51 (2008), pp. 2847-2862.
- [20] Z.P. BAZANT and M. KAPLAN, « *Concrete at high temperatures. Materials properties and mathematical models* », Longman Group limited, Harlow, 1996.
- [21] R. LEWIS and B. A. SCHREFLER, « *The finite element method in the static and dynamic deformation and consolidation of porous media* », John Wiley & sons, New York, 1998.
- [22] M.V.G. DE MORAIS, B. BARY, G. RANC, S. DAL PONT and S. DURAND, « *Comparative analysis of coupled thermo-hydro-mechanical models for concrete exposed to moderate temperatures* », *Numerical Heat Transfer, Part A : Applications* 55 (7) [2009], pp. 654-682.
- [23] M.V.G. DE MORAIS, B. BARY, G. RANC, S. DURAND and A. COURTOIS, « *Simulations of the thermo-hydro-mechanical behavior of an annular reinforced concrete structure heated up to 200 °C* », *GeoProc 08*, Lille, France, 2008.

► Bibliographie

MONCEAU (D.) and POQUILLON (D.), « *Oxydation des matériaux métalliques* » (éd. AM Huntz-Aubriot and B. Pieraggi, Hermes science publication, Lavoisier, Paris (2003), p. 165-166.

Benoît BARY, Nathalie BERTRAND, Clara DESGRANGES, Christophe GALLÉ, Valérie L'HOSTIS, Laurent MARÉCHAL, Stéphane PERRIN, Stéphane POYET, Cécile RICHET,
Département de physico-chimie
Christophe JOUSSOT-DUBIEN, Aurélien LEDIEU,
Département d'étude du traitement et du conditionnement des déchets
Christophe TIFFREAU,
Département de technologie nucléaire
et Alain MILLARD,
Département de modélisation des systèmes et des structures

La corrosion en milieu aqueux saturé

Le concept de **stockage*** souterrain envisagé pour la gestion à long terme des déchets radioactifs met en œuvre plusieurs barrières successives destinées à empêcher le relâchement de radionucléides dans la biosphère ou, tout au moins, à retarder suffisamment ce relâchement pour que la décroissance radioactive ait le temps d'agir. Le devenir des colis de déchets et le relâchement des radionucléides qu'ils contiennent dépendront étroitement de l'altération de ces différentes barrières et de leurs matériaux constitutifs : ciment et verre pour les matrices de confinement, métal pour les conteneurs et surconteneurs, argile (éventuellement) pour la barrière ouvragée. Les phénomènes d'altération de ces matériaux doivent être étudiés, maîtrisés et prévus sur le long terme. L'installation de stockage sera très probablement située à une profondeur bien supérieure au niveau de la nappe phréatique : les colis de déchets y seront donc placés dans un milieu poreux saturé d'eau. Cette situation détermine leur comportement à long terme : les phénomènes d'altération à l'œuvre sont différents des phénomènes en jeu en milieu insaturé évoqués au chapitre précédent, à cause des spécificités du milieu souterrain saturé d'eau qui environnera les colis (milieu anaérobie, donc plutôt réducteur, eau très faiblement renouvelée).

La corrosion des métaux en milieux argileux, application aux conteneurs des colis de stockage. Faut-il craindre un dégagement gazeux ?

Depuis plus de dix ans, des expériences dédiées sont conduites pour évaluer la vitesse de corrosion uniforme d'un acier peu ou faiblement allié dans des conditions représentatives d'un stockage géologique profond des déchets nucléaires. Compte tenu des conditions anaérobies dans la couche géologique, la réaction cathodique à l'œuvre au voisinage du métal sera la réduction de l'eau, avec production d'hydrogène (voir *supra*, p. 13 et 14, le chapitre intitulé : « La corrosion uniforme »). La vitesse de corrosion correspond donc également à la vitesse de production d'hydrogène dans cette couche géologique. Ce dégagement d'hydrogène doit être étudié et maîtrisé, car il a lieu dans un milieu très imperméable : l'accumulation locale d'hydrogène au voisinage de la surface métallique peut conduire à une augmentation de pression de pore dans la roche, susceptible de conduire à la fracturation du milieu.

L'originalité de ces expériences de corrosion est qu'elles sont instrumentées par un suivi *in situ* et en temps réel de l'évolution de la vitesse de corrosion instantanée. Ce suivi est basé sur la méthode de la spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE). Cette méthode ne perturbe pas le processus de corrosion. Elle conduit à la détermination d'une conductance de transfert (inverse d'une résistance) qui est directement proportionnelle à la vitesse de corrosion instantanée de l'acier. Le facteur de proportionnalité est déterminé généralement à partir d'une estimation *ex situ* et *a posteriori* de l'endommagement par corrosion de l'acier.

Le programme expérimental a évolué, principalement, en fonction des argiles de référence considérées. Ainsi, initialement, ces expériences ont été menées en présence de pâtes argileuses constituées d'une eau synthétique de composition représentative d'un site géologique argileux et d'argile FoCa7 ou MX80, sur des durées n'excédant pas cinq cents heures. Les résultats obtenus dans les deux cas ont montré que la vitesse instantanée de corrosion de l'acier diminuait au cours du temps, en raison de la formation d'une couche d'épaisseur micrométrique de produits de corrosion, faits d'oxyde et de carbonate de fer (fig. 157).

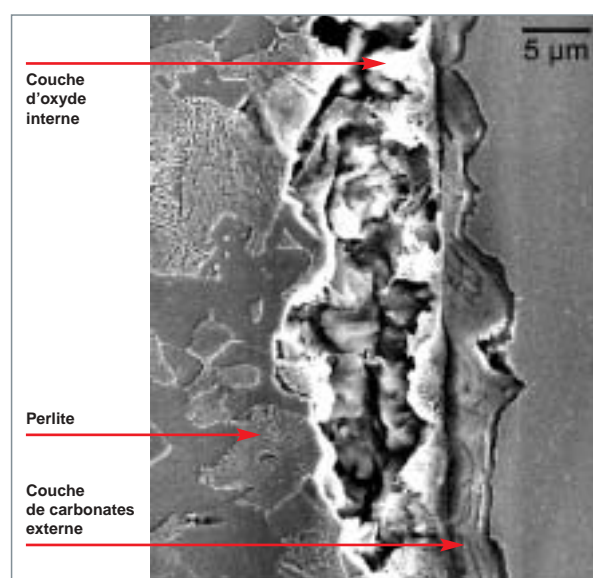


Fig. 157. Observation MEB en coupe d'un acier faiblement allié, corrodé en pâte argileuse FoCa7 à 90 °C, après 550 h en conditions anaérobie.

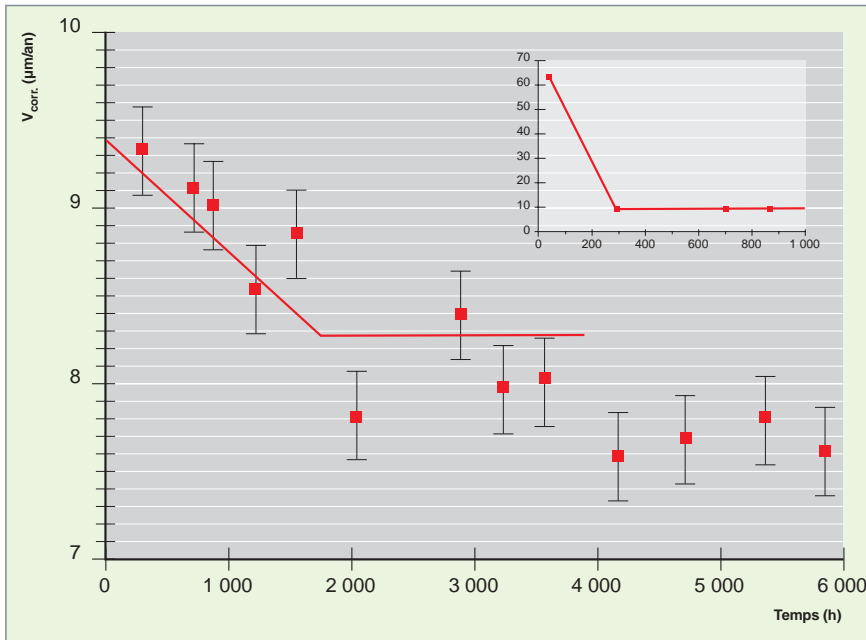


Fig. 158. Évolution de la vitesse instantanée de corrosion d'un acier 1050 dans une eau argileuse synthétique du site de Bure à 90 °C, en conditions anaérobies.

Cette couche maintient, en effet, au niveau de la surface de l'acier, des conditions chimiques favorables pour l'endurance de l'acier, à savoir une forte concentration en anions carbonates et un pH de la solution suffisamment basique pour que l'acier se recouvre d'une couche d'oxyde de fer de structure spinelle qui le passive.

L'évolution constatée de la vitesse de corrosion instantanée d'un acier 1050 à 90 °C, en conditions anaérobies, est constituée de plusieurs phases successives (fig. 158). Tout d'abord, pour des temps courts, la vitesse de corrosion diminue très fortement, puis elle semble se stabiliser à une vitesse de l'ordre de 10 µm/an (voir insert sur la fig. 158). En fait, la vitesse de corrosion continue à décroître, mais de manière beaucoup plus lente. Elle semble se stabiliser à nouveau vers une valeur inférieure à 8 µm/an pour des temps supérieurs à 3 000 heures.



Fig. 159. Micrographies MEB des couches de sidérites : (à gauche), dépôt épars à la surface de l'acier ; (au centre), dépôt épais obtenu en pâte argileuse ; (à droite), dépôt compacté par le gonflement de l'argile MX80.

En soi, ce niveau de vitesse de corrosion instantanée n'est pas un problème pour l'endurance de l'acier du point de vue de la corrosion. En effet, l'épaisseur corrodée prévisible sur une période de 1 000 ans serait de l'ordre de 8 mm. En revanche, avec cette vitesse de corrosion, le flux d'hydrogène injecté dans le site de stockage reste *a priori* trop important pour qu'il puisse être évacué facilement dans la barrière géologique. Des poches gazeuses pourraient se former et conduire si la pression de gaz augmente trop, à une fissuration néfaste du milieu géologique.

Par ailleurs, compte tenu du pouvoir de gonflement élevé de l'argile MX80 par rapport à celui de

l'argile FoCa7, les expériences sur MX80 ont été menées, dans des pâtes moins concentrées en argile, ce qui a permis de mettre en évidence l'effet bénéfique du confinement lié à la présence d'argile sur la tenue à la corrosion de l'acier (fig. 159) :

L'expérience intégrée fer-argile ARCORR

Pour être en mesure d'apporter des données expérimentales conformes aux conditions envisagées de stockage, les expériences ont été par la suite réalisées non plus dans des pâtes argileuses mais directement dans de l'argile compactée. Un dispositif expérimental spécifique a été développé (dispositif ARCORR).

Ce dispositif est constitué d'un autoclave d'alimentation en eau et d'une cellule de confinement qui contient une brique d'argile compacte. Cette brique d'argile est usinée d'une part pour recevoir trois éprouvettes métalliques et d'autre part pour s'insérer dans le corps de la cellule de confinement (fig. 160).

Les tolérances d'usinage sont assez précises pour permettre de minimiser les jeux lors de l'assemblage de la cellule de confinement. L'autoclave d'alimentation contient une eau synthétique représentative de celle du site de Bure. Les pressions partielles en CO_2 et en hydrogène sont contrôlées pour reproduire à l'équilibre les conditions de pH et de potentiel redox calculées par le BRGM.

Une surpression d'environ 60 bars d'hélium est ajoutée dans l'autoclave, sous l'effet de laquelle l'eau synthétique est injectée dans la cellule de confinement. Elle pénètre dans la brique d'argile par succion dans des conditions de pression et de température correspondant au scénario de stockage (40 à 50 bars, à 90 °C). La pression correspond à la pression lithostatique dans la couche géologique, et la température correspond à celle produite par les déchets nucléaires.

Le dispositif ARCORR permet de suivre simultanément les évolutions de la vitesse instantanée de l'acier, d'une part, hors confinement dans l'autoclave et, d'autre part, en confinement

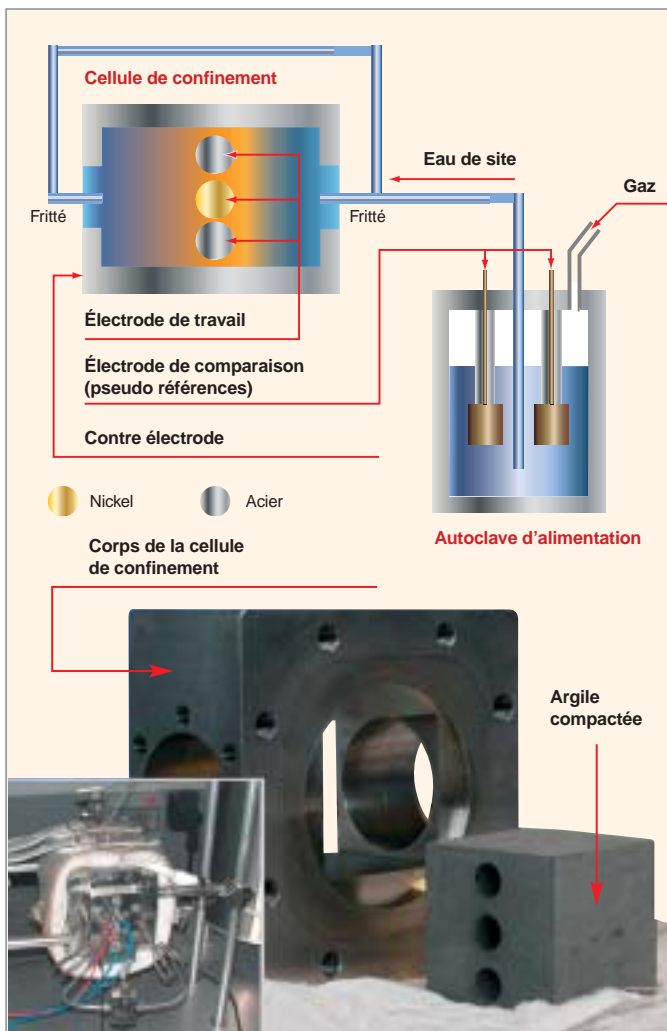


Fig. 160. Le dispositif ARCORR mis en œuvre au Département de physico-chimie pour l'étude de la corrosion en milieu argileux.

dans l'argile compactée. La durée des expériences a été augmentée à 6 000 heures (à comparer aux 500 heures précédentes), ce qui permet de mettre clairement en évidence l'influence du temps d'exposition et l'effet de confinement

Dans le cas où l'acier est ainsi confiné dans une argile MX80 compactée de manière isostatique à une densité sèche de 1,8 g/cm³, l'effet du confinement sur la vitesse de corrosion est décelable dès le début de l'expérience (fig. 161). La pente de la décroissance de la vitesse de corrosion entre 200 et 3 000 heures est nettement plus rapide que dans une situation de plein bain (voir fig. 158 dans l'eau de site synthétique). Toutefois, les vitesses de corrosion mesurées dans l'argile MX80 compactée sont, aux temps courts, supérieures à celles mesurées en plein bain (> 10 $\mu\text{m}/\text{an}$ en MX80 compacté, voir figure 161, et < 10 $\mu\text{m}/\text{an}$ dans l'eau de site synthétique voir fig. 158). La situation ne s'est inversée que pour une durée d'exposition d'environ 3 000 heures. Au-delà, la vitesse de corrosion stationnaire de l'acier dans l'argile MX80 compactée est de l'ordre de 3 $\mu\text{m}/\text{an}$ (fig. 161), alors qu'elle est de l'ordre de 7 à 8 $\mu\text{m}/\text{an}$ dans l'eau de site synthétique (fig. 158). Cette comparaison montre qu'une corrosion initiale importante peut conduire à une corrosion modérée sur le long terme. D'où la nécessité de conduire des expériences d'une durée suffisante pour pouvoir prévoir l'endommagement sur le très long terme.

Du point de vue de la tenue à la corrosion de l'acier, le gain lié au confinement n'est pas important, car l'endommagement prévisible sur une période de 1 000 ans serait majoré par une épaisseur de 3 mm ; ce qui reste du même ordre de grandeur que celui prévu hors confinement (7 mm). En revanche, le flux d'hydrogène injecté dans la barrière géologique serait divisé au moins par un facteur 2,5 ; ce qui diminuerait d'autant les risques de fissuration de la barrière géologique. Pour être en mesure d'assurer une pérennité totale de la barrière géolo-

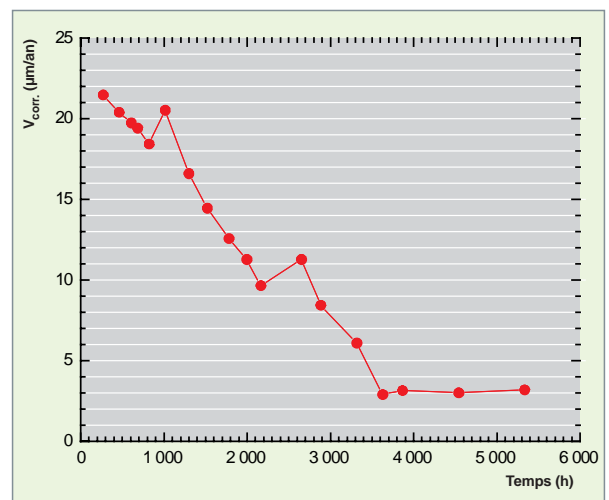


Fig. 161. Évolution de la vitesse de corrosion instantanée d'un acier faiblement allié dans l'argile MX80 compactée et saturée par une eau synthétique du site de Bure, à 90 °C en conditions anaérobies.

gique vis-à-vis d'une éventuelle fissuration, l'ANDRA [1] considère que la vitesse instantanée de corrosion de l'acier ne devrait pas dépasser $1 \mu\text{m}/\text{an}$ pour des durées pluriannuelles. Une expérience équivalente menée dans de l'argilite provenant du site de Bure (argilite du Callovo-Oxfordien) a montré que l'évolution de la vitesse de corrosion instantanée de l'acier 1050 à 90°C était semblable à celle mesurée dans l'argile MX80 compactée, à ceci près que dans cette argilite, l'acier 1050 se recouvre d'une gangue hétérogène de produits de corrosion, semblable à celle observée sur certains analogues archéologiques. La présence de cette gangue constituée de ferro-silicates et de sidérite est très certainement un facteur bénéfique pour la protection de l'acier contre la corrosion.

Couplage corrosion-géochimie : un effet bénéfique ?

Le couplage entre le processus de corrosion des aciers faiblement alliés et les évolutions géochimiques du champ proche apparaît donc tout à fait bénéfique. En effet, même si la vitesse de corrosion des aciers faiblement alliés est assez importante, au début, les néoformations (sidérite ou ferrosilicate) conduisent à une décroissance importante de cette vitesse de corrosion sur des durées assez courtes.

Il est raisonnable de penser que, sur le très long terme, cette dynamique continuera et que la vitesse de corrosion des aciers faiblement alliés chutera à des valeurs de l'ordre du micron par an. De ce fait, la vitesse de production d'hydrogène devrait être suffisamment faible pour que le champ proche puisse l'évacuer sans dommage.

Il conviendra, dans le futur, de préciser et de consolider l'effet bénéfique du couplage corrosion-géochimie, par exemple en effectuant des expériences de validation où les aspects cinétique de corrosion et cinétique de néoformation seront traités simultanément et non pas séquentiellement, comme cela a été le cas jusqu'à présent.

Caractériser les interfaces de corrosion complexes : apport des analyses multitechniques

Les expériences de corrosion intégrées de type ArCorr (fig. 162) permettent de recréer les conditions thermiques et chimiques prévalant à l'interface entre un conteneur de déchets nucléaires et sa barrière ouvragée en matériau argileux. Ces réactions de corrosion aboutissent à la création de nouvelles phases solides oxydées et à la transformation des matériaux argileux au contact du métal. En identifiant la nature cristalline de ces phases néoformées, il est possible d'imposer des contraintes physico-chimiques (stœchiométrie des réactions de corrosion, réactions mises en jeu et équilibres thermo-chimiques associés, etc.) sur le mécanisme de corrosion du métal. Cette identification est cependant compliquée par le fait que les couches de corrosion qui se forment sur des durées limitées conduisent à la présence, entre le métal et l'ar-

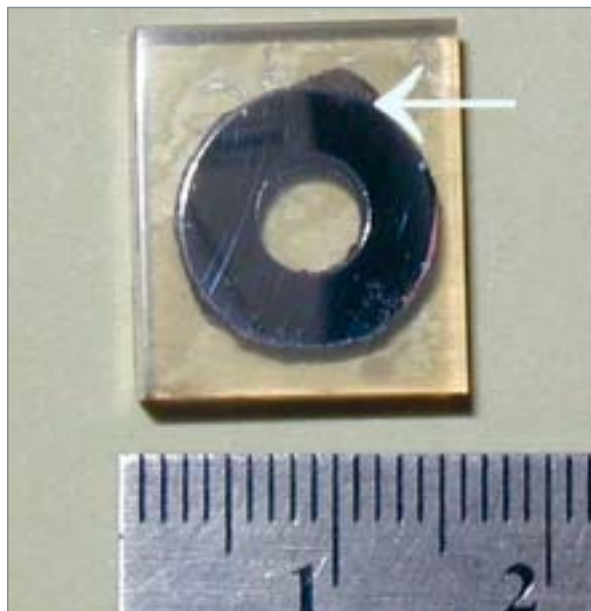


Fig. 162. Les échantillons ArCorr sont des barreaux métalliques insérés dans l'argilite. Une interface de corrosion se forme entre le barreau et l'argilite (flèche). Le barreau a été scié perpendiculairement à son axe, enrobé dans une résine, et poli de manière à obtenir une coupe transversale de l'interface fer-argilite (que l'on voit ici).

gilite, d'interfaces¹⁰ de corrosion d'épaisseurs faibles (quelques μm). Il est donc nécessaire d'utiliser une panoplie de techniques microscopiques permettant de déterminer les propriétés (cristallo-)chimiques des couches de corrosion avec une résolution latérale de l'ordre du μm [2].

La morphologie des interfaces de corrosion

Un premier examen par microscopie optique des interfaces de corrosion permet de mettre en évidence différentes couches distinctes et de déterminer leur épaisseur (fig. 163). Par exemple, au contact de fer corrodé pendant huit mois à 90°C , en conditions saturées en eau, nous observons une couche de corrosion ou couche de produits denses (CPD). Cette couche est surmontée d'une couche plus externe, ou couche du milieu transformé (CMT), elle-même au contact de l'argilite. Par ailleurs, il apparaît que la surface entre le fer et la CPD est festonnée, ce qui indique que la croissance de la CPD se fait en remplaçant directement le métal corrodé (cette surface aurait été plane, en cas de formation de la CPD au-dessus de la surface originelle). De même, la CMT contient des minéraux comme le quartz, des minéraux argileux, ce qui montre qu'elle s'est formée au détriment de l'argilite. En revanche, la surface entre la CMT et la CPD est relativement plane. Cette surface correspond à la surface originelle de contact entre le métal et l'argilite. Nous pouvons cependant remarquer que, par rapport à un repère lié au fer métal, cette

10. Nous désignons ici par « interface » la tranche épaisse de phases solides transformées ou néoformées présente entre les phases originelles, soit, ici, entre le métal sain et l'argilite non altérée.

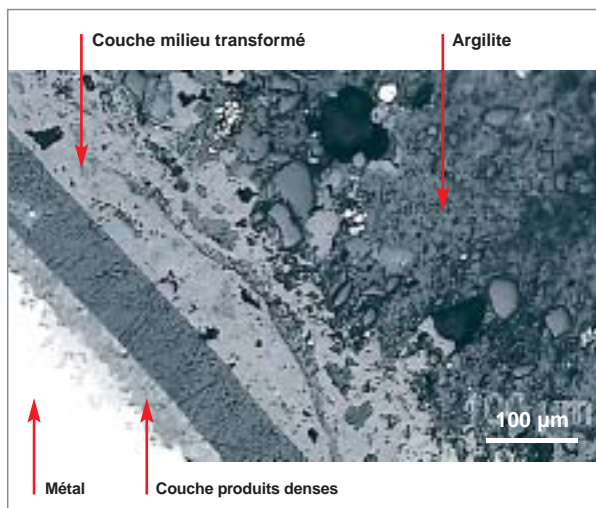


Fig. 163. Vue au microscope optique de l'interface de corrosion épaisse fer-argile visualisant la structure en couches successives. La bande de résine qui traverse l'image correspond à une zone de décollement lors de la préparation de l'échantillon.

surface a pu bouger dans l'espace. Le microscope optique permet aussi de faire des estimations simples sur l'épaisseur des couches. Ces estimations guideront le choix des techniques microscopiques à mettre en œuvre ultérieurement, en fonction des limites de résolution latérale propres à chacune de ces techniques.

Ces observations optiques simples peuvent être affinées par microscopie électronique à balayage (MEB ; résolution latérale de l'ordre de quelques dizaines de nm).

En outre, les images en électrons rétrodiffusés permettent de mettre en évidence des contrastes de densité sur une image en électrons rétrodiffusés, les parties les plus claires correspondant aux endroits les plus denses en électrons (fig. 164). Nous pouvons ainsi observer que la CPD peut, en fait, être divisée en deux sous-couches de densités électroniques moyennes distinctes.

L'analyse et la cartographie élémentaire des interfaces

L'analyse élémentaire permet de déterminer quels éléments chimiques sont présents dans les différentes couches et à quelles concentrations. Ces analyses peuvent être locales ou être effectuées sur des plages étendues. En comparant les compositions élémentaires des différentes couches, il est alors possible de visualiser les zones d'enrichissement et d'appauvrissement en éléments majeurs, et, par conséquent, de retracer certains flux élémentaires s'étant produits lors de la corrosion.

Cette cartographie peut être effectuée, par exemple, en couplant le balayage du faisceau du microscope et l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX : « *Energy Dispersive X-ray* »). Les cartes ainsi obtenues révèlent les fortes hétérogénéités de distributions d'éléments au niveau des différentes couches. Par exemple, cette cartographie confirme que la CPD peut être divisée en deux sous-couches, une CPD interne ne contenant que Fe et O, et une CPD externe contenant également Na et Si (fig. 164).

Ces distributions élémentaires peuvent aussi être établies par microspectroscopie de plasma produit par laser (μ LIBS : « *micro laser-induced breakdown spectroscopy* »). Cette technique consiste à mesurer le spectre d'émission d'un plasma produit par un impact laser sur une surface solide. La perte en résolution latérale ($\sim 3 \mu\text{m}$), par rapport au MEB, est compensée par la possibilité d'analyser des éléments légers (H, Li, Be, B ...) et par la possibilité de réaliser des cartographies de grande taille en un temps très court (par exemple, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ en 20 minutes). Nous pouvons ainsi caractériser rapidement des fronts de diffusion d'éléments sur de relativement grandes distances.

Enfin, une troisième technique indépendante de cartographie consiste en la mesure de la fluorescence X d'éléments excités par un faisceau X incident de forte puissance et de résolution latérale limitée à quelques μm . Ces cartes élémentaires de μXRF complètent celles obtenues par ailleurs en μLIBS et en analyse MEB-EDX. Elles servent aussi à localiser précisément les données de spectroscopie de structure fine d'absorption des rayons X (voir ci-dessous).

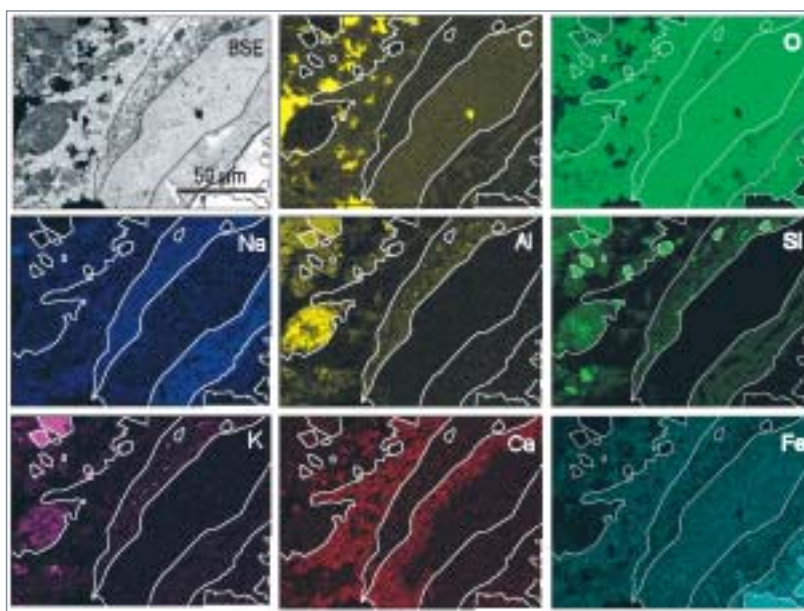


Fig. 164. Image obtenue au microscope électronique à balayage par les électrons rétrodiffusés (en haut, à gauche), et cartographies élémentaires par analyse des rayons X (EDX) de l'interface fer-argile. Sur chaque image, le fer est en bas, à droite ; l'argilite, en haut à gauche.

L'identification des minéraux majoritaires et accessoires

Toutes les méthodes présentées jusqu'à présent permettent d'avoir une idée de la composition chimique des phases solides présentes dans les couches à l'interface de corrosion. Cependant, pour déterminer les propriétés thermo-chimiques de ces phases, il faut également déterminer leur nature cristallographique. Cette détermination peut s'appuyer, en partie, sur les résultats de cartographie chimique qui mettent en évidence des associations élémentaires caractéristiques. Par exemple, la détection par analyse EDX de seulement Fe et O

dans la couche de produits denses (CPD) interne indique que cette couche ne peut être formée que d'(hydr)oxydes de fer. L'éventail des phases possibles reste cependant très large.

Pour identifier certaines phases minérales majeures, on peut utiliser la microspectroscopie Raman. Les spectres Raman mesurés sur les faces polies permettent d'identifier des minéraux, ou des classes de minéraux (fig. 165). Dans le cas présent, cette technique a permis de mettre en évidence la présence de magnétite dans la CPD interne, et de carbonates, dans la couche de milieu transformé (CMT). Comme nous

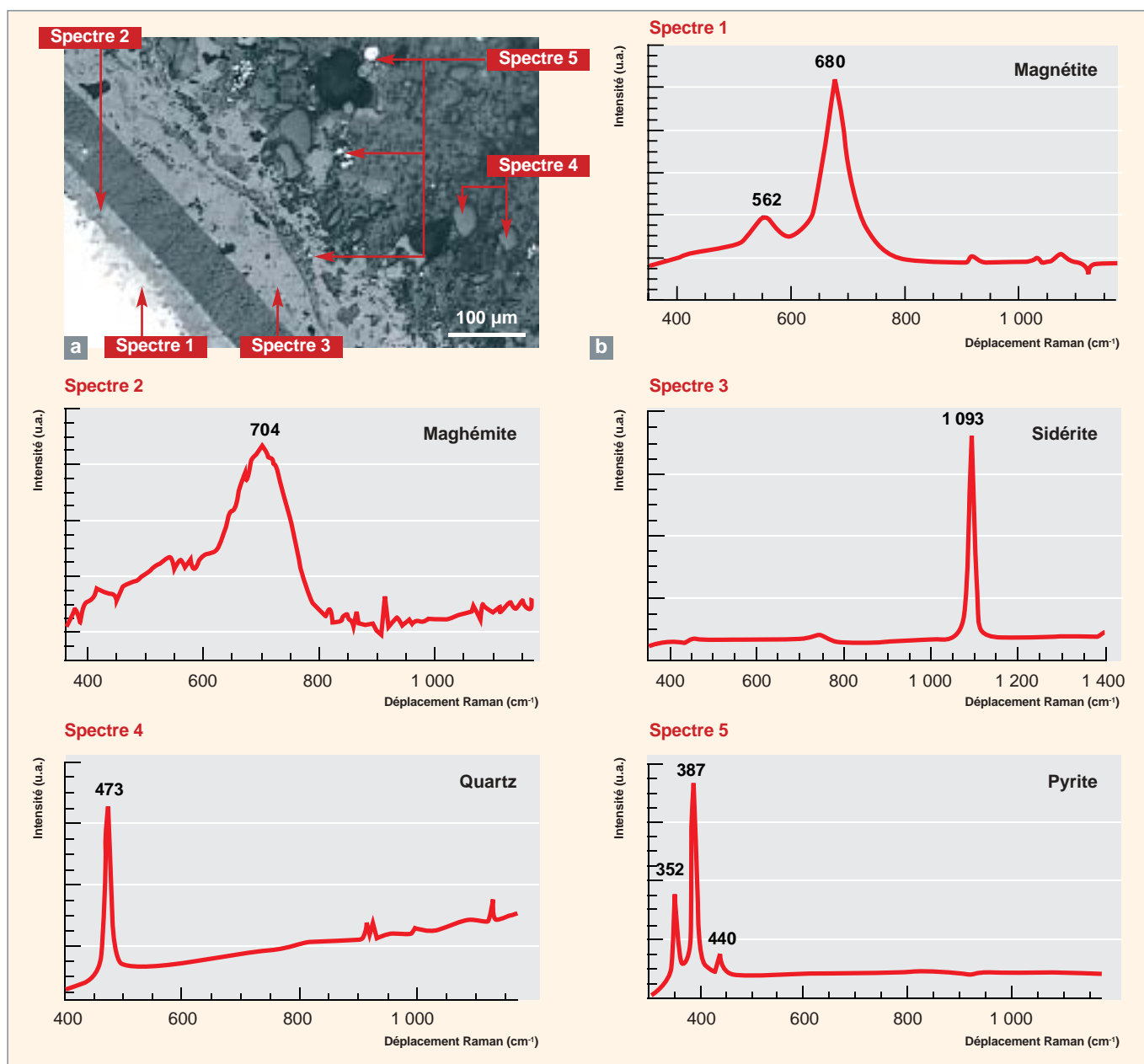


Fig. 165. Exemples de spectres Raman enregistrés pour la Couche de Produits Denses interne (spectre 1), la Couche de Produits Denses externe (spectre 2), la Couche du Milieu Transformé (spectre 3) et l'argilite peu transformée (spectres 4 et 5).

savons, par ailleurs, que Fe prédomine dans cette CMT, nous pouvons en conclure que ces carbonates correspondent, en fait, à de la sidérite (FeCO_3).

La spectroscopie μ Raman est sujette à deux limites. D'une part, les signaux Raman de deux phases solides semblables peuvent se recouvrir, ce qui empêche l'identification de phases accessoires. D'autre part, le signal Raman de certains minéraux, comme les illites-smectite, est faible, ce qui complique leur identification.

Par comparaison avec la spectroscopie Raman, la microdiffraction de rayons X (μ DRX : « *micro-X-ray diffraction* ») permet une caractérisation minérale plus complète et exhaustive. Elle discrimine notamment des minéraux de signatures spectrales Raman proches, ou révèle des phases solides accessoires. Elle identifie également les minéraux argileux et donne aussi des informations essentielles sur la structure des feuillets argileux, ainsi que sur la présence d'ions interfoliaires et sur les capacités de gonflement de ces minéraux. En contrepartie, cette technique nécessite des faisceaux de rayons X intenses et focalisés. Les sources de laboratoire peuvent être focalisées jusqu'à environ $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Les diffractomètres utilisant le rayonnement synchrotron ont des tailles de faisceau plus réduites, mais également une accessibilité moindre.

L'environnement moléculaire des éléments majeurs et traces

L'identification des minéraux présents dans les interfaces de corrosion est difficile quand ces solides diffractent mal les rayons X et ne donnent pas de signal Raman sensible. C'est,

par exemple, le cas de gels qui peuvent se former dans les couches de corrosion, avec des compositions chimiques comparables à celles de solides cristallisés, mais des propriétés thermochimiques (solubilité...) distinctes. Une identification de l'environnement moléculaire des éléments traces peut aussi contribuer à identifier le mécanisme d'immobilisation de ces éléments, ce qui est essentiel si l'on veut pouvoir prédire que ces éléments pourront être remobilisés plus ou moins rapidement.

L'environnement cristallographique des éléments majeurs et traces peut être pleinement caractérisé avec une résolution latérale de l'ordre de quelques μm par microspectroscopie de structure fine d'absorption X (μ XAFS : « *micro X-ray absorption fine structure* »). Cette technique consiste à mesurer le spectre d'absorption des rayons X d'un élément spécifique. Ce spectre d'absorption constitue une véritable signature de l'environnement cristallographique local de l'élément, qu'il soit majeur ou trace. Par exemple, en comparant le spectre μ XAFS du Fe dans la couche de milieu transformé et dans la sidérite (fig. 166), nous pouvons confirmer que le Fe dans la CMT est présent dans un environnement de type sidérite. Par ailleurs, la composition d'un mélange intime de minéraux peut être reconstituée en modélisant le spectre de ce mélange par une combinaison linéaire de spectres de références. Ainsi, le spectre du fer dans la couche de produits denses (CPD) peut être modélisé par une combinaison linéaire de contributions du fer dans des ferrosilicates lamellaires de type smectite, dans la magnétite, et dans le fer métal. La présence de phyllosilicates ferreux est en accord avec la détection, par analyse EDX de Fe, O, Si, et Na.

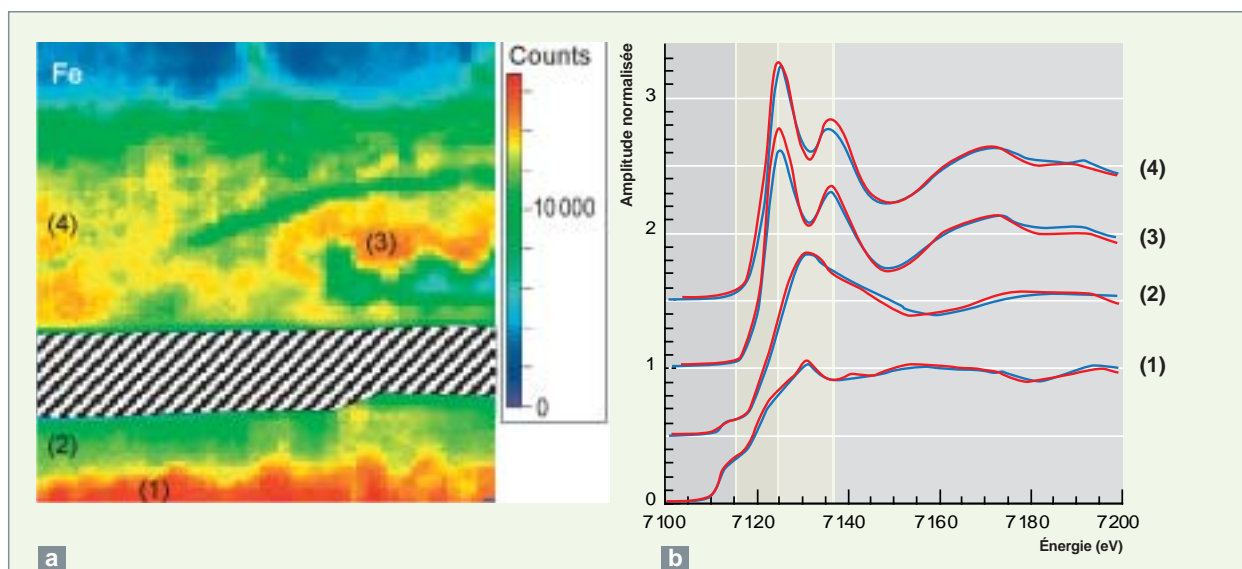


Fig. 166. (a) Carte de fluorescence X visualisant la distribution du fer entre le métal (en bas) et l'argilite (en haut). Les chiffres correspondent aux points analysés par absorption X. (b) Spectres d'absorption X corrigés des effets d'auto-absorption (traits pleins) et

modélisation : (1) 100 % fer métal ; (2) couche de produits denses (CPD) : 45 % nontronite, 28 % minnesotaite + 14 % fer métal + 12 % magnétite (en fractions élémentaires). (3) et (4) couche de milieu transformé (CMT) : 100 % sidérite.

Des observations au modèle structural de l'interface

En comparant la distribution des éléments, telle qu'elle était à l'origine, et après corrosion, il est possible de déterminer directement les gradients de concentration entre le métal et l'argilite, ainsi que les différents flux d'éléments à l'interface. Par exemple, il est clair que les importantes quantités de silice observées au sein de la CPD externe ne peuvent correspondre qu'à un apport de silice dissoute provenant de l'argilite. Cet apport est à comparer avec la faible concentration en silice au sein de la CMT, ce qui suggère une déstabilisation des minéraux argileux riches en silice (illite-smectite), au sein de cette couche.

Ces observations permettent de construire un modèle synthétique de l'interface de corrosion, reproduisant les informations élémentaires et minéralogiques (fig. 167). Dans ce modèle, la corrosion du fer a lieu à l'interface métal - CPD interne et aboutit à la formation de la magnétite. Cette magnétite est déstabilisée par apport de silice, ce qui aboutit à la formation des ferrosilicates (probablement phyllosilicates) de la CPD externe. Dans la CMT, les minéraux argileux et les carbonates de calcium sont dissous ; les ions carbonates dissous réagissent avec le fer pour former de la sidérite (FeCO_3).

Les caractérisations effectuées à l'aide de techniques microscopiques et microspectroscopiques distinctes et complémentaires permettent de décrire les phénomènes de corrosion et les flux d'éléments entre le fer et l'argilite. Il est possible d'identifier la morphologie en couches du système (microscopie optique et MEB), la nature des phases solides (μ Raman et μ XRD), les gradients de concentration des éléments aux interfaces fer-argile (analyses élémentaires MEB-EDS, μ LIBS, et μ XRF), et l'environnement moléculaire d'éléments majeurs et

traces (μ XAFS). Ces résultats expérimentaux corroborent les prédictions théoriques publiées précédemment [3, 4]. Ils illustrent notamment la capacité de rétention de la silice dans la couche de produits denses (CPD) et la probable néoformation de phyllosilicates dans cette CPD, au moins sur la durée de l'expérience. Ils montrent, enfin, que la sidérite peut se former à l'interface fer-argile, dans les conditions de l'étude. Il est à noter que la présence de sidérite a déjà été rapportée lors de la corrosion d'analogues archéologiques, *mais uniquement lors de la corrosion en milieu saturé anoxique* [5].

L'identification des phases solides présentes dans les couches de corrosion a pour corollaire une estimation de la réactivité de ces couches vis-à-vis des espèces chimiques (silice et radionucléides, notamment) libérées par la corrosion du conteneur. En effet, la dissolution du verre nucléaire présent dans le conteneur est freinée par l'augmentation de la concentration de silice dissoute. Par ailleurs, la rétention de cette silice par incorporation dans les produits de corrosion limiterait la concentration de silice dissoute et favoriserait ainsi une poursuite de la dissolution du verre nucléaire. Les résultats présents suggèrent qu'en fait les produits de corrosion commencent par réagir avec la silice issue de la dissolution des minéraux argileux, pour former des phyllosilicates à forte teneur en silice. La capacité de rétention de la silice par les produits de corrosion serait donc déjà restreinte, au moment où le verre nucléaire serait exposé à la solution altérante. De ce fait, l'altération du verre serait assez peu perturbée par la présence de produits de corrosion.

Il est important de se rappeler que ces caractérisations portent sur un échantillon obtenu pour un temps de réaction donné. Ce temps est généralement court, par rapport aux échelles de

temps du stockage géologique profond. De ce fait, les observations effectuées peuvent correspondre à des phénomènes transitoires, dont l'impact à long terme peut être négligeable. Cependant, la prédiction même de tels phénomènes permet d'augmenter notre confiance en notre capacité à décrire les phénomènes de corrosion dans les milieux hétérogènes, tels que les argilites.

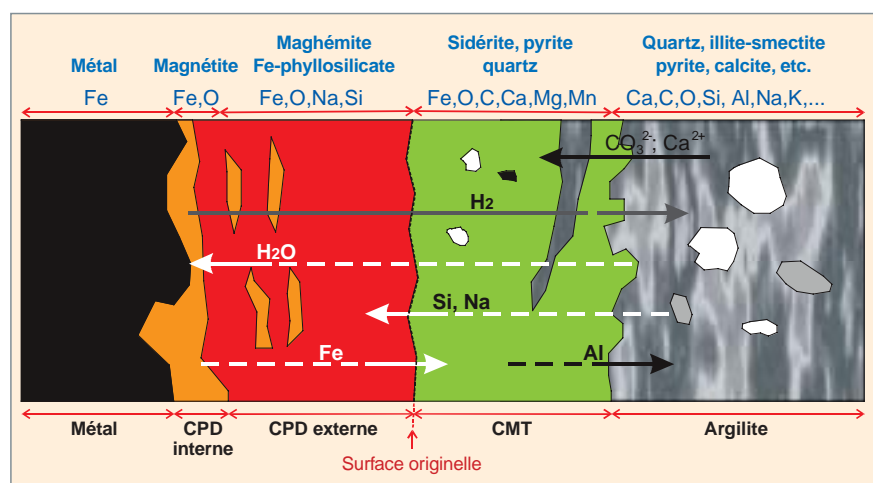


Fig. 167. Modèle schématique de l'interface de corrosion fer-argilite après huit mois de corrosion à 80 °C et à saturation en eau. Les éléments majeurs (en noir) et les différentes phases minérales majeures (en bleu) sont indiqués au-dessus de la figure. La distribution des éléments avant / après corrosion permet de mettre en évidence les flux d'éléments à l'interface.

Le comportement à long terme des verres, altération par l'eau ; application au stockage des déchets nucléaires

Depuis près de vingt ans, la France traite et recycle les combustibles usés déchargés des réacteurs à eau pressurisée et vitrifie les produits de fission et les actinides mineurs dans le verre R7T7* à l'usine Areva NC de La Hague. Le verre a été retenu pour conditionner les déchets de haute activité et à vie longue, en raison de ses propriétés de robustesse vis-à-vis des agressions chimiques, de sa faculté d'incorporer dans sa structure une large variété d'éléments chimiques (fig. 168) et de sa facilité de mise en œuvre industrielle (voir la monographie DEN, « Le conditionnement des déchets »).

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont conduit à la conclusion que les propriétés du verre ne seraient pas modifiées à court, moyen et long terme, du fait de la température (cristallisation négligeable) ou de l'irradiation (modifications mineures des propriétés macroscopiques) [6]. En revanche, il est reconnu qu'après resaturation du site géologique et dégradation des enveloppes métalliques, l'eau présente dans le milieu souterrain sera capable d'altérer le verre et de libérer une fraction des radionucléides qu'il contient. Le comportement à long terme de ces colis de déchets vitrifiés au

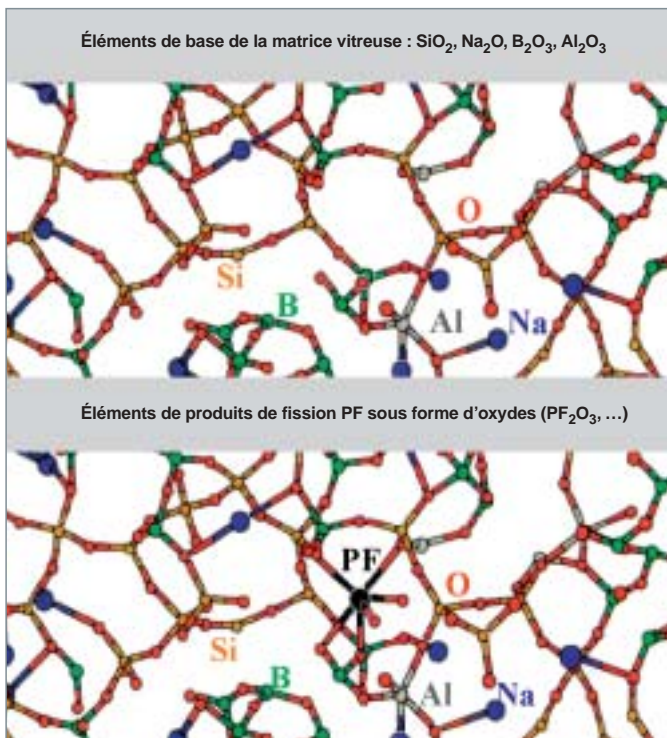


Fig. 168. Principe du confinement d'éléments dans une structure vitreuse. Par son caractère amorphe, le verre accepte bien la diversité des éléments provenant du combustible usé. Les atomes des produits de fission sont incorporés dans le verre en formant des liaisons covalentes et ioniques avec ses principaux constituants.

contact de l'eau soulève donc une question majeure, concernant le terme source des radionucléides. Toute la question est de savoir à quelle vitesse a lieu la dégradation, et selon quels mécanismes !

La phénoménologie de l'altération du verre par l'eau

On trouvera une synthèse des résultats expérimentaux obtenus à ce jour dans GODON *et al.* [6] et VERNAZ *et al.* [7]. Les principaux résultats peuvent être résumés comme suit :

- en conditions statiques et à 90 °C, la vitesse d'altération du verre évolue d'environ 1 µm/j au début du processus à moins de 0,1 nm/j, après quelques semaines ;
- nous observons systématiquement au microscope électronique une couche de verre altéré, amorphe et poreuse, contenant de l'eau, plutôt sous forme d'eau de structure vers la face interne de la couche, et plutôt sous forme d'eau porale vers la face externe. Constituée principalement de silicium, d'aluminium, de calcium, de zirconium et de terres rares, cette couche hydratée est souvent recouverte de phases cristallisées argileuses ;
- la vitesse d'altération ne s'annule jamais, même une fois atteinte la saturation de la solution vis-à-vis de la couche hydratée. Cette observation a conduit à proposer la terminologie de vitesse résiduelle pour désigner le régime d'altération « long terme » ;
- de manière générale, l'atteinte de ce régime résiduel et la valeur de la vitesse résiduelle dépendent de paramètres géométriques (rapport surface de verre sur volume de solution, existence de fissures dans le verre), chimiques (pH, composition de l'eau, composition du verre), hydrauliques (taux de renouvellement de l'eau, diffusion), radiologique (effets de radiolyse), et, bien sûr, de la température. Ces effets sont, pour la plupart d'entre eux, non linéaires et couplés.

Mécanismes d'altération du verre par l'eau et cinétiques réactionnelles

En présence d'eau, le verre R7T7, comme la plupart des borosilicates, est le siège de réactions, attribuables pour certaines, à la nature des liaisons chimiques au sein de la structure vitreuse et, pour d'autres, aux propriétés des espèces dissoutes. Parmi les principales réactions en jeu, citons [6, 7] : les échanges d'ions, qui concernent surtout l'échange entre les alcalins faiblement liés au réseau vitreux et les espèces hydrogénées ; les réactions d'hydrolyse-recondensation des éléments formateurs du verre. Ces deux catégories de réactions gouvernent la formation de la couche hydratée, la première étant plutôt à l'œuvre dans la zone la plus interne de la couche hydratée, la seconde opérant surtout dans la zone externe de cette même couche ; la précipitation de phases

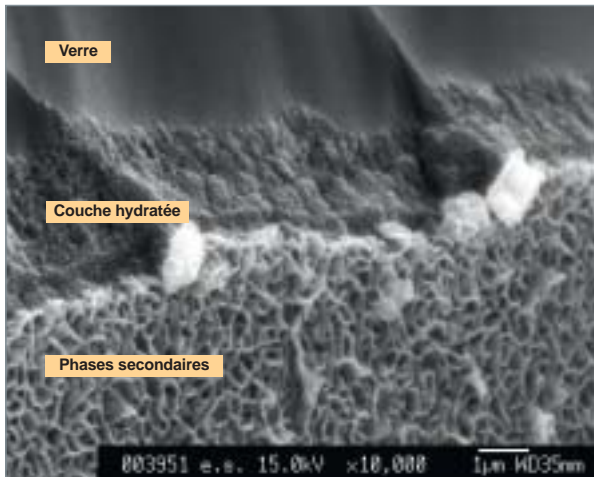


Fig. 169. Image au microscope électronique à balayage d'un échantillon de verre R7T7, altéré durant quatre mois en eau initialement pure et à 150 °C. Cette image en semi-profil permet de distinguer successivement la couche externe de phyllosilicates précipités à partir de la solution, la couche hydratée et le verre sain sous-jacent.

secondaires. Aux températures d'intérêt du stockage (25-90 °C), ces phases sont majoritairement des phyllosilicates (fig. 169). Les éléments majeurs du verre comme Si et Al sont partagés entre la couche hydratée amorphe et les phases secondaires cristallisées.

La figure 170 montre une représentation simplifiée des différents régimes cinétiques d'altération des verres nucléaires. Nous distinguons :

- la « vitesse initiale », limitée par l'hydrolyse du réseau silicaté ;
- la « chute de vitesse », associée à la formation d'une zone dense et passivante au sein de la couche hydratée. Cette zone se forme par réactions d'échange d'ions et d'hydrolyse et par recondensation *in situ* d'une fraction du silicium hydrolysé. Cette couche se dissout par sa face externe jusqu'à l'atteinte de la saturation de la solution. Elle joue le rôle d'une barrière de diffusion vis-à-vis de l'eau et des espèces hydrolysées du verre ;
- la « vitesse résiduelle » est due à la dissolution de la couche hydratée, réaction entraînée par le renouvellement de la solution et par la précipitation des phases secondaires consommatrices des éléments formateurs de ladite couche ;
- enfin, on appelle « reprises d'altération » des cas particuliers où l'on assiste à une augmentation brutale de la vitesse d'altération ; ce régime est associé à une précipitation importante de phases secondaires spécifiques comme les zéolites.

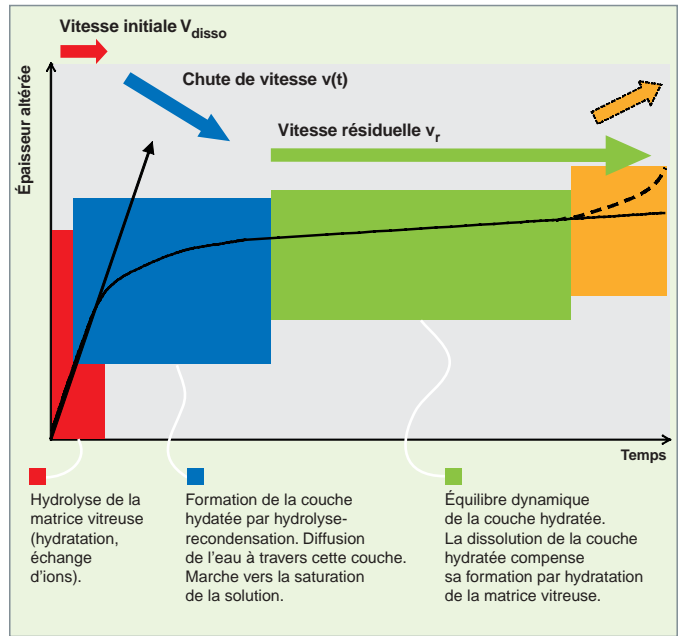


Fig. 170. Représentation schématique des mécanismes prépondérants contrôlant la cinétique d'altération du verre. Ce schéma peut s'appliquer à tout type de verre, mais, selon les compositions envisagées et les conditions d'altération, les différentes phases auront des développements plus ou moins importants, voire nuls (ainsi, les reprises d'altération ne sont pas applicables aux verres R7T7, ou seulement dans des situations extrêmes).

Ces réactions s'articulent en quatre processus, à l'œuvre simultanément, et susceptibles d'être décrits cinétiquement (fig. 171) :

- le verre d'oxydes se transforme en une « phase » de type oxo-hydroxydes, amorphe, poreuse et hydratée ;
- le transport de l'eau par diffusion jusqu'à l'interface réactionnelle à travers la couche hydratée déjà formée limite cette réaction d'hydratation du verre. La couche hydratée joue donc un rôle passivant ;
- cette couche se dissout sur sa face externe, avec une cinétique qui dépend des conditions de renouvellement de la solution au voisinage du verre ;
- des phases secondaires précipitent, en consommant des éléments formateurs de la couche d'hydroxyde.

Ces processus suffisent pour décrire les différents régimes de vitesse d'altération du verre.

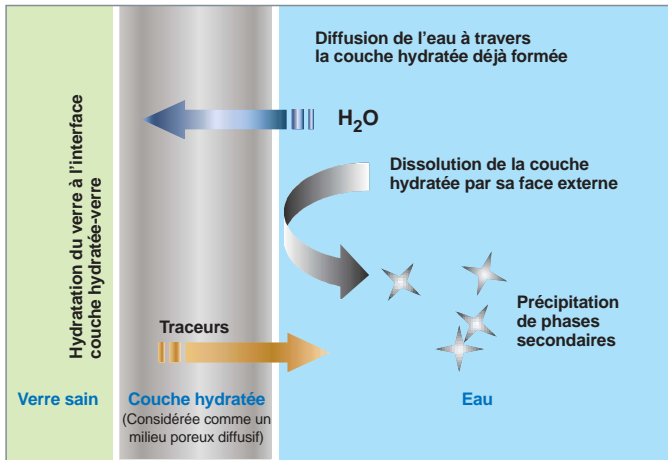


Fig. 171. Les quatre processus en jeu, lors de l'altération du verre.

Un modèle mécaniste d'altération des verres par l'eau : le modèle GRAAL [8]

Dans le modèle **GRAAL***, développé récemment au CEA, les mécanismes ci-dessus ont été mis en équations en utilisant les hypothèses les plus simples possibles : nous avons supposé que la réaction d'hydratation du verre était rapidement limitée par le transport de l'eau à travers la couche hydratée. Ce transport a été décrit par une loi de Fick, en supposant ladite couche homogène ; Des lois cinétiques du premier ordre ont été utilisées pour la dissolution de la couche hydratée et pour la précipitation des phases secondaires.

La résolution simultanée des équations différentielles couplées du modèle permet de calculer les épaisseurs altérées et les concentrations de silice et de traceur en solution à tout instant. Les propriétés asymptotiques du système mettent en évidence un régime résiduel, dans lequel la vitesse d'altération et l'épaisseur de la couche hydratée deviennent constantes.

Les paramètres principaux du modèle sont les suivants :

- C_{sat} , limite de solubilité de la couche hydratée. Sa valeur est fixée par la valeur limite de la concentration en silice dans le réacteur pour les expériences en eau non renouvelée ;
- V_{disso} , paramètre cinétique de vitesse de dissolution de la couche hydratée sur sa face externe, est fixé à la fois par les mesures de la concentration en silice dans le réacteur et par les mesures de la vitesse de libération des traceurs du verre, pour les expériences à fort renouvellement d'eau (celles pour lesquelles la vitesse est dominée par la cinétique de dissolution de la couche) ;
- D , constante de diffusion de l'eau dans la couche hydratée. Cette valeur est déterminée par analyse des profils de bore.

La précipitation des phases secondaires doit, en principe, être faite en modélisant tous les équilibres en jeu dans le cadre d'un modèle géochimie-transport. Ce travail est actuellement en cours à Marcoule. Dans certains cas, la précipitation des phases secondaires peut aussi être prise en compte de façon plus succincte, en supposant une seule phase, précipitant selon une cinétique du premier ordre. C'est sur cette base de modélisation que l'étude ci-dessous a été conduite. Avec cette hypothèse, la précipitation des phases secondaires peut être décrite avec deux paramètres seulement : C_{psat} , limite de solubilité de la phase considérée, et V_{pr} , paramètre cinétique de précipitation.

Avec ces paramètres, tous accessibles par des expériences indépendantes à effets séparés, le modèle GRAAL reproduit raisonnablement bien la cinétique d'altération du verre R7T7, telle qu'elle a été observée par mesure de la concentration en silice et en traceurs (lithium, bore) en solution, dans toutes les conditions de renouvellement de l'eau (fig. 172).

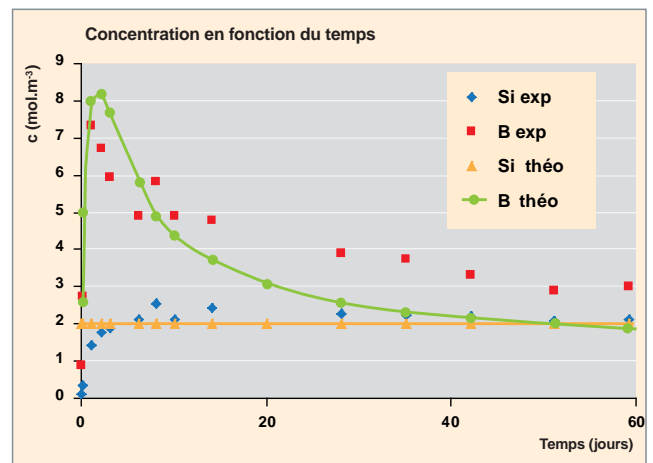


Fig. 172. Évolution temporelle des concentrations en bore et en silicium libérées en solution par une poudre de verre R7T7 possédant un rapport surface de verre / volume de réacteur de $1,2 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$, et pour un taux de renouvellement de l'eau de $4,4 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$. Les incertitudes sur les données expérimentales sont de l'ordre de 20 %.

Le modèle GRAAL reproduit aussi et surtout l'altération du verre aux temps longs, quelle que soit la vitesse de renouvellement de l'eau. On trouvera ci-après les données concernant la dissolution de la silice (fig. 173) et celles concernant la vitesse résiduelle de libération des traceurs (fig. 174) pour différentes valeurs de vitesse de renouvellement de l'eau.

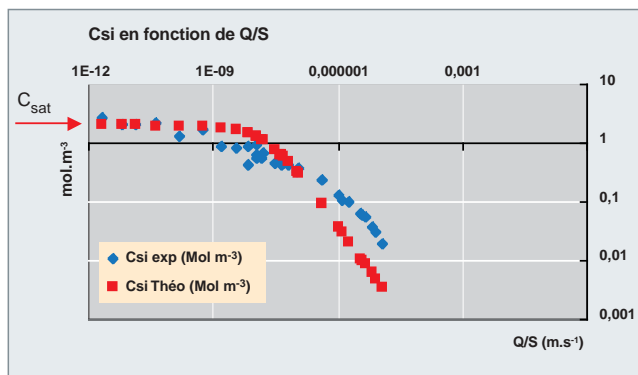


Fig. 173. Concentration en silice dissoute dans l'eau du réacteur, en fonction de la vitesse de renouvellement de l'eau (ce paramètre Q/S est défini comme le débit d'eau Q divisé par la surface libre de verre offerte à l'altération S). Aux faibles valeurs de Q/S , l'eau du réacteur a le temps de se saturer en silice ; aux forts renouvellements, la concentration en silice est d'autant plus faible que le débit est plus fort, car la silice n'a plus le temps de saturer l'eau du réacteur. Le modèle GRAAL tient compte de cet effet et le décrit raisonnablement bien.

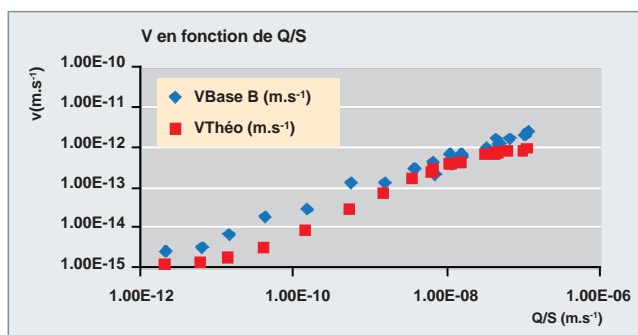


Fig. 174. la vitesse résiduelle d'altération du verre dépend de la vitesse de renouvellement de l'eau. Pour les forts renouvellements, la vitesse résiduelle (mesurée à partir du bore passé en solution) est limitée par la cinétique de dissolution de la couche d'altération ; pour les renouvellements faibles ou nuls, la vitesse résiduelle est gouvernée par la cinétique de précipitation des phases secondaires.

L'accord pratiquement sans paramètres libres entre le modèle GRAAL et l'expérience laisse penser que les phénomènes à l'œuvre dans l'altération du verre par l'eau sont globalement maîtrisés, y compris ceux qui gouvernent le régime « résiduel », c'est-à-dire le comportement à long terme. Bien que les échelles de temps des expériences de laboratoire soient beaucoup plus courtes que celles d'un stockage souterrain, ce succès donne confiance dans les prédictions qui pourront être faites sur le comportement des déchets vitrifiés en stockage.

Approche atomistique de l'hydrolyse du verre

La notion de « sites actifs » dans le verre, susceptibles de réagir favorablement avec l'eau moléculaire et de favoriser ainsi l'hydrolyse du réseau vitreux, a pu être mise en évidence à l'aide de calculs *ab initio* [9].

Ces sites ne sont pas associés à des défauts ponctuels éventuels, mais au désordre structural inhérent au verre. Ce désordre joue un rôle moteur dans les processus chimiques, et le réseau vitreux apparaît largement inhomogène en terme de réactivité.

En comparant la stabilité de différentes configurations de verres aluminosilicatés et borosilicatés, nous pouvons classer les sites anioniques en fonction de leur acidité (stabilisation énergétique que produit le phénomène d'échange ionique). Ainsi, c'est la liaison $B^{IV}-O-B^{IV}$ qui est le site le plus basique : ces liaisons ont donc tendance à se dissocier prioritairement. Viennent ensuite les groupements $-Si-O-$, etc. À terme, l'hydrolyse se traduit alors par une réduction du désordre local du verre.

Pour les verres aluminosilicatés, le rôle de l'alcalin (ou alcalino-terreux) est crucial pour la phénoménologie de la diffusion et de l'interdiffusion. Par exemple, le Na (ou le Ca) compensateur de charge change de nature et devient modificateur de réseau par le biais de réactions chimiques concertées (avec création d'entités H_2O-AlO_3 et de liaisons $Al-O-Si$ protonées, par exemple).

La modélisation construite sur ces notions permet de reproduire les tendances expérimentales au niveau de la spéciation de l'eau dans les silicates et aluminosilicates (5). Ainsi, il est considéré que deux phénomènes se déroulent lorsqu'un verre (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O) est mis en contact avec l'eau :

- l'interdiffusion de protons H^+ (ou H_3O^+) qui s'échangent avec les Na modificateurs de réseau ;
- la diffusion de l'eau moléculaire au sein de la structure du verre.

Considérant que l'eau moléculaire n'est pas une espèce inerte chimiquement dans le verre, son effet majeur est de transformer peu à peu les compensateurs de charges en modificateurs de réseau, et ce, par deux mécanismes, au moins :

- la réaction directe avec Al, qui aboutit à la formation d'entités H_2O-AlO_3 stables ;
- l'hydrolyse des *sites actifs* $Si-O-Si$ du verre, qui conduit en peu de temps à la protonation d'une liaison $Al-O-Si$. Deux groupements chimiques $Si-OH$ (silanol) et $Al-O(H)-Si$ (hydroxyle pontant) en résultent, ainsi qu'un oxygène non pontant (ONP).

Ces deux mécanismes entraînent la rupture d'une liaison du réseau covalent ; ils participent donc à sa dépolymérisation. Tous deux entraînent la transformation d'un compensateur en modificateur, dès lors disponible pour diffuser et participer au processus d'échange ionique avec les protons.

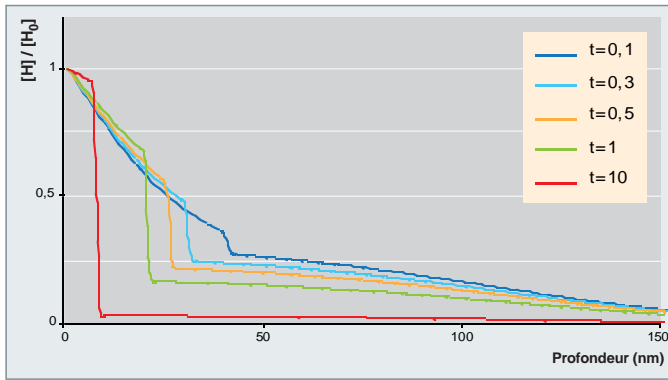


Fig. 175. Profils modélisés de concentrations en hydrogène de la zone altérée correspondant à différents teneurs en aluminium dans le verre (t = rapport Al/Na modificateurs).

L'introduction de ces mécanismes dans les modèles analytiques simples d'altération des aluminosilicates fournit des profils de concentrations (Na, H) dans lesquels nous distinguons très bien les effets des processus de diffusion de l'eau moléculaire et d'échanges ioniques et qui reproduisent assez bien certains résultats expérimentaux (fig. 175 et 176).

Cet exercice a montré que le couplage entre les calculs *ab initio* et la modélisation analytique, méthodologie multi-échelle, est une approche très prometteuse. À terme, nous pouvons envisager d'étudier ainsi la génération de contraintes dues aux réactions d'hydrolyse ou de substitution, tout comme la diffusion des espèces dans la zone réactionnelle.

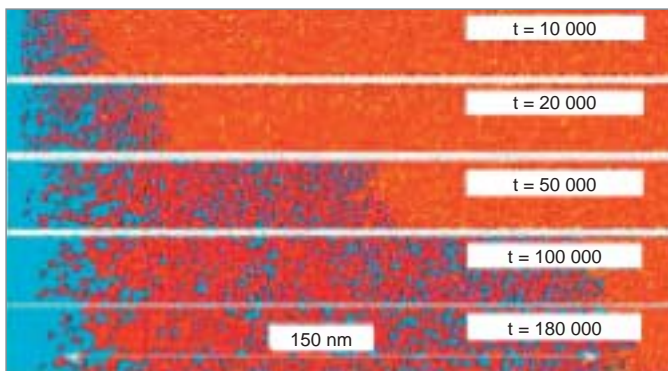


Fig. 176. Simulation de l'altération du verre par la méthode de Monte-Carlo [10]. Les ingrédients principaux de la simulation sont les probabilités de formation et de rupture de liaisons, traitées comme des paramètres libres. L'eau apparaît en bleu, le silicium en rouge et le bore en jaune. La simulation rend compte des principaux phénomènes observés, en particulier la formation de la couche poreuse d'hydroxyde.

Apport des analogues archéologiques sur la prise en compte des surfaces réactives lors de l'altération d'un bloc fracturé

L'étude d'analogues naturels et archéologiques constitue une étape importante de l'évaluation du comportement à long terme des verres nucléaires et de la validation des modèles. Elle contribue à l'examen de la capacité de ces modèles à rendre compte des observations, notamment des épaisseurs d'altération, de la nature des phases minérales formées, de leur rôle sur la cinétique de dissolution du verre et des mécanismes prédominants sur le long terme.

L'analogie concernée ici porte sur la morphologie, puisqu'il s'agit de comparer le comportement de blocs de verre qui se sont fracturés à l'issue de leur élaboration. Ces verres archéologiques de plusieurs kilogrammes découverts récemment au large de l'île des Embiez, dans la mer Méditerranée, à 56 mètres de profondeur, présentent l'avantage d'avoir été altérés pendant 1 800 ans dans l'eau de mer dans des conditions physico-chimiques (température, pression, composition) connues et constantes.

Les verres nucléaires et archéologiques fissurés offrent donc à l'eau une surface beaucoup plus grande que leur simple surface géométrique. Néanmoins, la contribution de ces surfaces internes à l'altération globale est dépendante du régime de vitesse d'altération de ces surfaces, qui peut évoluer différemment de celui de la surface externe.

Ainsi, les épaisseurs d'altération des fissures internes des verres archéologiques (fig. 177b) sont nettement moins importantes (entre 5 et 100 μm) que celles des fissures périphériques (environ 500 μm) [fig. 177a], ce qui met en évidence le rôle clé de paramètres comme l'ouverture et l'accessibilité des fissures sur l'établissement de conditions chimiques favorables à un régime de chute de vitesse.

Par ailleurs, nous observons un remplissage systématique des fissures internes par des minéraux de type smectite résultant de la précipitation conjointe des éléments dissous du verre (Ca, Al, Si) et de l'eau de mer et des sédiments (Mg, Al, Fe). Dans ces fissures, le coefficient de diffusion d'un traceur tel que le bore est de l'ordre de $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Il est inférieur de deux ordres de grandeur aux coefficients de diffusion des espèces dans l'eau libre, ce qui suggère un ralentissement du transport causé par les produits d'altération. Ce phénomène contribue donc au confinement et aux chutes de vitesse dans les fissures [11].

La confrontation de ces résultats avec ceux obtenus à l'aide des modèles cinétiques et thermodynamiques valide la démarche de modélisation du comportement à long terme des verres nucléaires.

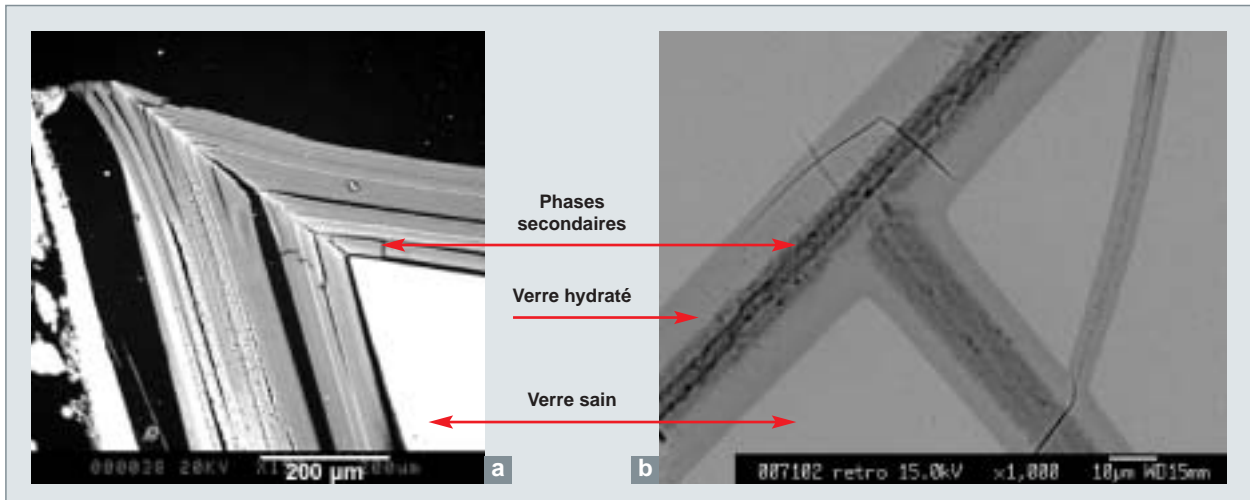


Fig. 177. Microphotographies MEB d'une fissure périphérique du verre archéologique en contact direct avec l'eau de mer (a) et d'une fissure interne (b). Trois zones sont repérables : le verre sain, le verre hydraté et désalcalinisé et les phases secondaires.

L'influence des matériaux du stockage sur l'altération du verre (interactions colis / champ proche)

Certains matériaux du champ proche (fer, produits de corrosion des conteneurs, argiles) peuvent conduire à augmenter l'altération du verre en différenciant notamment la formation du gel protecteur. Les mécanismes mis en cause sont la sorption du silicium du verre sur les surfaces des minéraux constitutifs des matériaux du champ proche et la néoformation de phases secondaires, à partir d'éléments formateurs de la couche d'hydroxyde (Si, Al, Ca,...) et d'éléments provenant de la corrosion du fer ou de la dissolution des minéraux argileux.

L'effet de la sorption est transitoire et peut être modélisé de façon simple par le biais d'une capacité de sorption de la silice sur ces minéraux. Dans le modèle opérationnel dit « $V_0 \rightarrow V_r$ » de 2005, seul ce mécanisme est pris en compte. On considère dans ce modèle que tant que les surfaces des produits de corrosion des conteneurs métalliques peuvent adsorber du silicium, le verre s'altère à sa vitesse maximale « V_0 » (qui s'identifie à la vitesse V_{diss} du modèle GRAAL, plus récent), puis une fois la saturation des sites atteinte, les conditions de formation de la couche protectrice d'hydroxyde sont réunies, permettant à la vitesse d'atteindre rapidement sa valeur résiduelle.

La néoformation de phases secondaires à base de silicium (provenant de la dissolution du verre et de la déstabilisation des argiles) et de fer (issu de la corrosion métallique) joue un rôle clé sur la réactivité du système verre / fer / argilite du Callovo-Oxfordien [12].

Le modèle d'altération du verre implémenté dans le code géochimique Hytec permet la description à différentes échelles des couplages chimie / transport.

Les simulations rendent compte de manière satisfaisante des processus mis en évidence expérimentalement, validant ainsi le choix du type de modèle. Ainsi, la corrosion du fer dans l'argilite du Callovo-Oxfordien est caractérisée par une déstabilisation importante des principaux silicates, minéraux argileux et quartz. Le fer s'oxyde et de nouveaux minéraux sont formés : magnétite, sidérite, phyllosilicates trioctaédriques très riches en fer, serpentines et vermiculite-chlorite, et probablement des gels amorphes aluminosilicatés riches en fer. La formation de la magnétite semble être prépondérante par rapport à celle de la sidérite, quand la diffusion des espèces dans l'argilite est limitante.

L'altération du verre dans cet environnement fortement réactif est relativement rapide ; elle conduit à la formation d'une couche hydratée silicatée incorporant Zr, Al, Fe et Ca (fig. 178).

Un modèle opérationnel intégrant explicitement ou implicitement l'essentiel des phénomènes clés décrits plus haut a été développé dans le but de prédire le comportement à long terme des verres R7T7 en stockage de la manière la plus robuste et réaliste possible, tout en conservant des marges suffisantes pour tenir compte des incertitudes paramétriques et conceptuelles [13]. Le modèle opérationnel fait l'hypothèse conservatrice que le verre s'altérera en vitesse initiale jusqu'à saturation en silice des produits de corrosion des conteneurs métalliques. Passé ce régime initial, une couche hydratée passive se formera rapidement et conduira au régime de vitesse résiduelle.

La figure 179 montre l'évolution de l'altération du colis de verre, en fonction du temps. Le calcul est fait en considérant un scénario d'évolution normale, pour lequel l'altération du

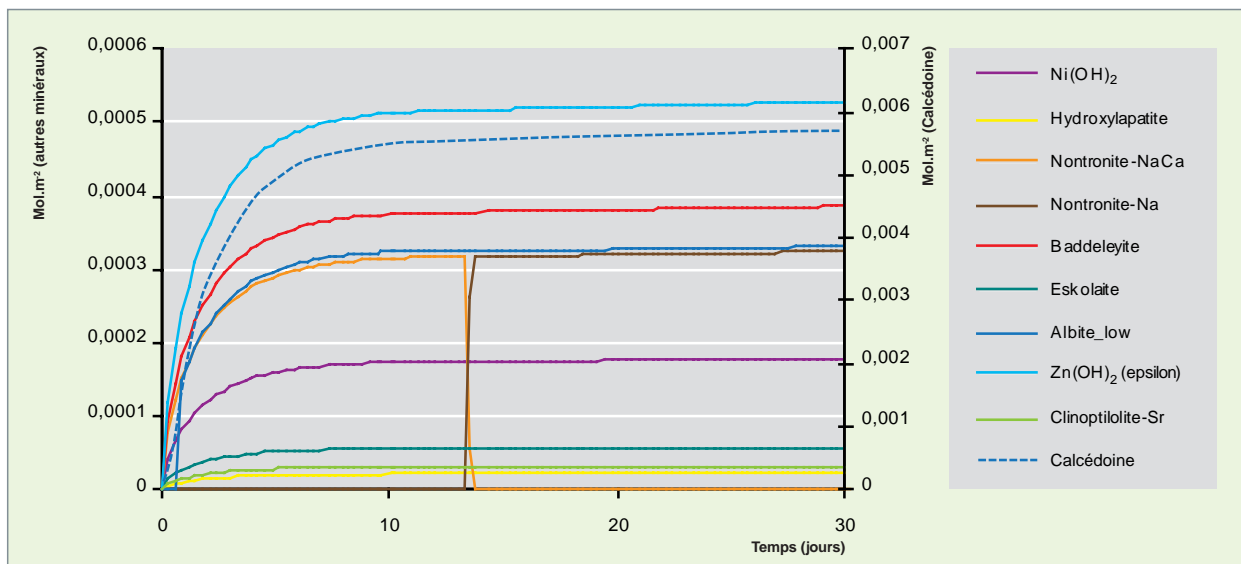


Fig. 178. Évolution des masses de minéraux formés lors de la simulation géochimique de l'altération du verre en eau initialement pure à $S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$ et 90 °C .

verre commence à 1 000 ans (durée d'étanchéité attribuée au surconteneur métallique). Que nous nous projetions à 10 000 ou à 100 000 ans, nous constatons que le verre R7T7 présente un important pouvoir de confinement vis-à-vis des radioéléments qu'il contient, et que la durée de vie du colis de verre est alors de plusieurs centaines de milliers d'années. Par ailleurs, la prise en compte des phénomènes de rétention des produits de fission et actinides dans la pellicule d'altération pourrait conduire à un gain supplémentaire d'environ deux ordres de grandeur dans les quelques milliers d'années qui suivent le début de l'altération, puis à un ordre de grandeur, ensuite.

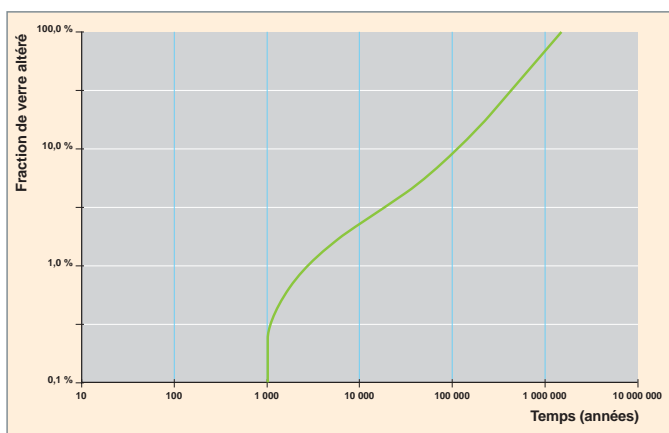


Fig. 179. Fraction totale de verre altéré en fonction du temps, pour un colis standard en situation de stockage. Nous avons supposé ici que l'altération du verre débutait 1 000 ans après la fermeture du stockage, au moment où la corrosion perce le métal des conteneurs et surconteneurs. Selon les hypothèses retenues ici, il faut 100 000 ans pour que le verre relâche 10 % de son activité, et plus d'un million d'années, pour que le colis soit altéré au cœur.

Une matrice de confinement adaptée au stockage profond

Le verre apparaît comme une matrice de confinement adaptée au stockage profond, mais dont la vitesse d'altération peut dépendre de l'environnement. Les études en cours sur la vitesse résiduelle, sur le couplage avec l'environnement et sur les analogies avec les verres naturels et archéologiques doivent permettre, dans les années à venir, d'affiner les prévisions du « terme source » du stockage.

En tout état de cause, nous disposons désormais, avec le modèle GRAAL, d'une description simple des mécanismes d'altération du verre. Ce dernier, en fournissant un chiffre raisonné et justifié pour la vitesse résiduelle, s'articule harmonieusement avec les modèles conservatifs et robustes que l'ANDRA* devra utiliser pour estimer les performances de confinement des verres nucléaires en conditions de stockage géologique.

L'altération des céramiques

La loi française de 1991 sur les déchets nucléaires à vie longue a prescrit des recherches sur toutes les pistes possibles de gestion des déchets, y compris sur les modes de conditionnement envisageables. C'est dans ce cadre qu'ont été étudiées des matrices céramiques destinées au conditionnement spécifique de différents radionucléides à vie longue pouvant être séparés individuellement [14], tels que certains produits de fission (I, Cs) et les actinides mineurs (Am, Cm et Np). Quatre matrices de confinement des actinides ont été portées au stade de leur faisabilité technique : (1) la céramique britholite, (2) la céramique zirconolite, (3) la céramique PDT (Phosphate Diphosphate de Thorium) et (4) la solution solide monazite / brabantite. L'iode est inséré dans l'iodoapatite, et le césium dans la hollandite.

Des céramiques pour le conditionnement spécifique de radionucléides ?

La sélection de ces matrices s'est effectuée sur la base de plusieurs critères, dont le comportement à la corrosion par l'eau. La méthodologie développée pour la caractérisation des performances des verres de confinement a été appliquée aux différents matériaux étudiés. Un certain nombre de matrices initialement candidates ont ainsi été exclues au stade de la faisabilité scientifique, car elles n'ont pas résisté de manière satisfaisante au test d'altération en Soxhlet (altération à 100 °C d'un échantillon monolithique par une eau distillée continuellement renouvelée). En effet, des vitesses de dissolution inférieures à 10^{-2} g.m⁻².j⁻¹ n'ont pas été obtenues dans ces conditions très agressives.

Une fois passée cette première étape, la cinétique d'altération de chaque matrice retenue est déterminée expérimentalement, avec principalement pour but de quantifier l'effet du pH et de la température (paramètres d'influence dans les conditions d'environnement du stockage géologique) sur la vitesse initiale (vitesse maximum d'altération du matériau).

Dans une troisième étape, l'évolution de la vitesse de dissolution en fonction de l'avancement de la réaction et du temps est étudiée expérimentalement en milieu confiné (pas de renouvellement de la solution lixivante).

Les lois cinétiques et les mécanismes d'altération sont déduits, à chaque étape, de l'analyse des solutions issues des expériences, de la caractérisation des échantillons après altération par des techniques d'observation, comme par exemple la microscopie électronique à balayage ou en transmission, ainsi que de la modélisation thermodynamique des équilibres solides-solutions réalisée à l'aide de codes de calculs géochimiques.

Pour chacun des matériaux retenus, l'état des connaissances actuelles peut être résumé ainsi :

L'iodoapatite

La vitesse de dissolution de l'iodo-apatite de formule $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$ dépend du pH (fig. 180) et de la température (l'énergie apparente d'activation de la réaction de dissolution est $E_A = 34$ kJ.mol⁻¹). Les vitesses initiales obtenues à 90 °C sont inférieures à 10^{-2} g.m⁻².j⁻¹ dans une gamme de pH comprise entre 4 et 10.

Le régime de dissolution est non-stœchiométrique et incongruent ; l'ordre des vitesses de relâchement des éléments en solution est le suivant : $V_{Iode} > V_{Phosphore} > V_{Plomb} > V_{Vanadium}$.

Iode est libéré préférentiellement, du fait de sa localisation dans les tunnels du réseau cristallin où les liaisons chimiques sont les plus faibles, V et Pb (et / ou P et Pb) précipitent sous forme de produits secondaires d'altération.

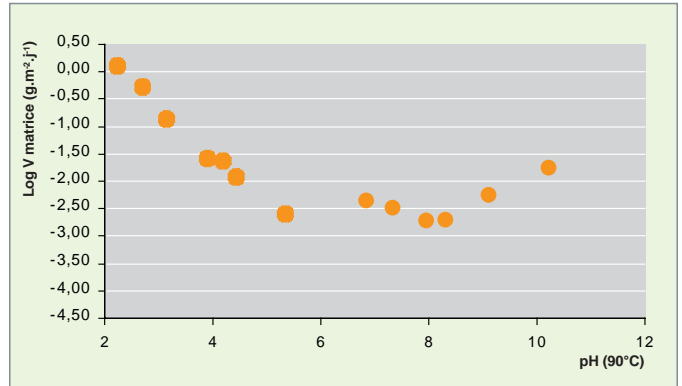


Fig. 180. Influence du pH à 90 °C sur la vitesse initiale de dissolution des matériaux à structure apatitique.

En milieu très renouvelé, la surface de l'iodoapatite est transformée en un composé de type $Pb_{10}(VO_4)_6(OH)_2$, traduisant, dans ces conditions d'altération, l'échange probable $I \leftrightarrow OH$. La néoformation des produits secondaires d'altération observés est en accord avec les équilibres thermodynamiques prédits par la modélisation géochimique.

En milieu confiné et sur de longues durées d'expérience (> 1an) à température et pH constants, un ralentissement de la vitesse de passage de l'iode en solution est observé ($V \approx 10^{-4}$ g.m⁻².j⁻¹), qui est attribué à la limitation du transfert par diffusion des réactifs et des produits de la réaction d'échange, au travers de l'apatite résiduelle (ou des produits d'altération).

La hollandite

En eau pure, la dissolution de la hollandite $(Ba,Cs)Al_2Ti_6O_{16}$ est non-stœchiométrique, car marquée par un relâchement initial préférentiel du césium et du baryum. La vitesse initiale d'altération à 100 °C est de l'ordre de 2.10^{-2} g.m⁻².j⁻¹, sur la base du relâchement du césium. La dépendance de cette vitesse initiale d'altération avec la température (fig. 181) entre 100 et 300 °C reste faible (l'énergie d'activation associée est $E_a = 25$ kJ.mol⁻¹). Très rapidement, après quelques jours, la vitesse d'altération chute au cours du temps, y compris dans des conditions de très fort renouvellement de la solution.

En milieu confiné, à 90 °C, la vitesse devient inférieure à 10^{-5} g.m⁻².j⁻¹, ce qui correspond à la limite de détection des techniques expérimentales utilisées.

La britholite

La vitesse initiale de dissolution de la britholite de formule $Ca_9Nd_1(PO_4)_5(SiO_4)_1F_2$ où Nd simule un actinide trivalent, dépend du pH. Les valeurs mesurées sont inférieures à 10^{-2} g.m⁻².j⁻¹ à 90 °C pour des pH > 5, et de la température ($E_a = 30$ kJ.mol⁻¹).

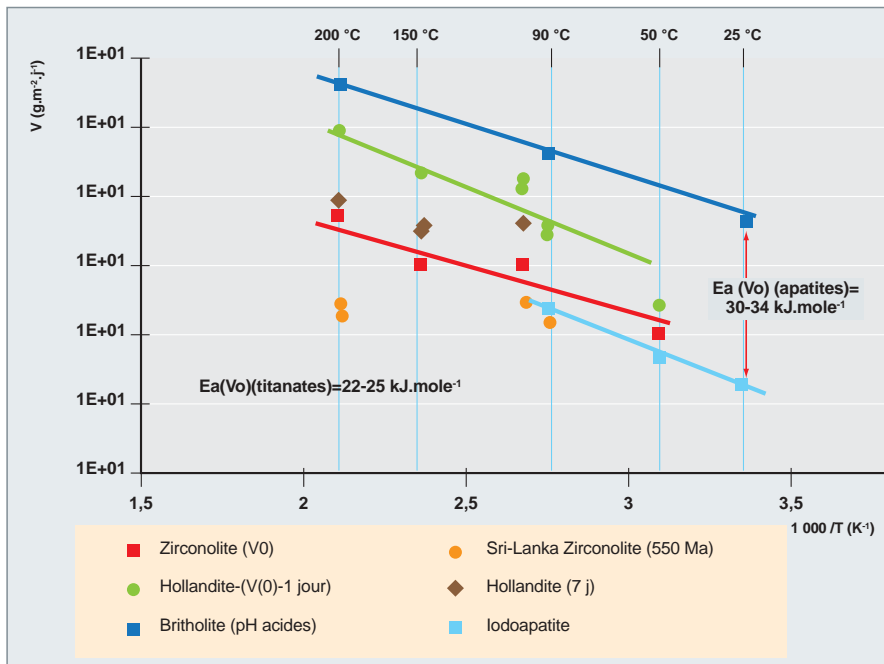


Fig. 181. Influence de la température sur les vitesses de dissolution des titanates (zirconolite pour le confinement des actinides, et hollandite pour le confinement du césium) et des matrices à structure apatitique (iodoapatite pour le confinement de l'iode et britholite pour le confinement des actinides).

La dissolution est non-stœchiométrique et incongruente ($V_{\text{Fluor}} > V_{\text{Silice}} > V_{\text{Calcium}} > V_{\text{Phosphore}} > V_{\text{Néodyme}}$). Les causes sont les mêmes que pour l'iodoapatite : F est situé dans le tunnel de la structure et Nd et P précipitent très rapidement pour former un composé très peu soluble de type $\text{NdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [15]. Le calcium est alors considéré comme le traceur d'altération de la matrice.

Aucun autre produit d'altération n'a pu être observé, bien que, dans certaines conditions (milieu proche de la neutralité et alcalin), où les vitesses d'altération sont faibles ($\approx 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), le diagnostic géochimique des solutions indique une sursaturation par rapport aux minéraux fluoroapatite et hydroxyapatite.

Un mécanisme de ralentissement de la vitesse de dissolution à proximité de l'équilibre thermodynamique est proposé dans la littérature [16] pour une fluoroapatite naturelle qui, par ailleurs, présente une dépendance des vitesses par rapport au pH et une énergie d'activation sensiblement identiques à celles obtenues sur la matrice synthétique. Un tel mécanisme est donc, *a priori*, tout à fait envisageable pour la britholite, dans des conditions de très faible renouvellement des solutions d'altération.

La zirconolite

L'altération de la zirconolite de formule $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$ est incongruente. Les vitesses initiales d'altération déterminées à partir des concentrations en calcium (élément

le plus mobile) sont très faibles (typiquement $< 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 100 °C).

La dépendance de cette vitesse initiale d'altération avec la température (fig. 181) est également faible ($E_a \approx 22 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ces vitesses d'altération ne sont pas notablement modifiées en fonction du degré de cristallinité de la zirconolite, comme en attestent les résultats obtenus sur des analogues naturels métamictes (amorphisés), d'une part, et sur des zirconolites synthétiques bombardées aux ions lourds à une dose supérieure à la dose critique d'amorphisation, d'autre part.

La vitesse initiale d'altération varie peu entre pH 2 et 13 (moins d'un facteur 10). Par ailleurs, après quelques heures, les vitesses d'altération diminuent pour ne plus être mesurables ($< 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), et ce, quelle que soit la température (de 50 °C à 200 °C). L'hypothèse de l'atteinte d'un équilibre thermodynamique entre les solutions d'altération et la zirconolite saine peut cependant être écartée, à la fois sur la base de calculs et d'expériences.

L'arrêt de l'altération s'explique [17] par le développement d'une couche d'altération passivante (fig. 182). Elle est constituée de zirconolite décalcifiée et hydratée, formant ainsi une pellicule d'hydroxydes de métaux peu solubles (Zr, Ti, Al).

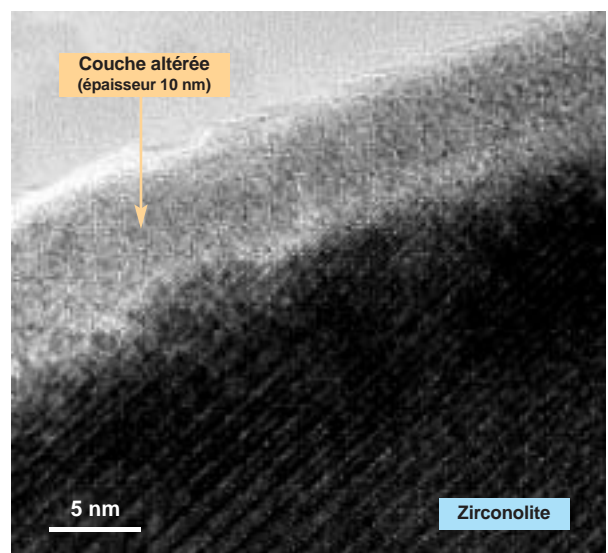


Fig. 182. Couche altérée développée à la surface d'une zirconolite altérée, observée au microscope électronique à transmission d'après [17].

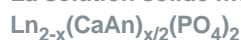
Le phosphate diphosphate de thorium (PDT)

Une étude multiparamétrique [15] a été conduite sur le PDT de formule $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, où Th simule un actinide tétravalent et des solutions solides associées (PDT-U, PDT-Np et PDT-Pu). Elle a permis d'évaluer l'influence sur la vitesse de corrosion de plusieurs paramètres tels que, par exemple, le pH [18] (ordres partiels : $n = 0,31 - 0,40$ en milieu acide et $m = 0,37$ en milieu basique), la température ($E_a = 37 - 49 \text{ kJ.mol}^{-1}$ sur la gamme 4 - 120 °C), le taux de dopage en actinide (pas d'effet significatif pour U et Pu), la morphologie de l'échantillon (pas d'effet significatif entre poudre et fritté), la présence d'ions en solution, tels que les phosphate, les sulfates, les chlorures ...

Les vitesses de corrosion sont toujours comprises entre 10^{-5} et $10^{-8} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, y compris en milieux très agressifs tels que HNO_3 0,1M. L'extrapolation effectuée à pH = 7 et à 90 °C conduit à une valeur comprise entre 5 et $8 \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, confirmant la forte résistance du PDT et des solutions solides à l'altération.

En adoptant une approche fondée sur les équilibres thermodynamiques, les phases secondaires, formées en aval de la réaction initiale de dissolution, ont été identifiées pour chaque actinide étudié (Th, U, Pu, Am, Cm). Dans des conditions de faible renouvellement de la solution d'altération, l'atteinte rapide d'équilibres thermodynamiques associés a été démontrée [19]. Ces phases correspondent toutes à des phases phosphatées hydratées très peu solubles. Ainsi, en conditions de saturation, la migration des actinides libérés lors de la dissolution de la matrice initiale serait rapidement et significativement ralentie par précipitation au sein de ces phases néoformées.

La solution solide monazite/brabantite



L'essentiel des données de lixiviation concerne la monazite (NdPO_4) et proviennent d'une étude réalisée sur un minéral naturel âgé d'environ 500 Ma [18]. À 70 °C, la vitesse de dissolution dépend du pH, avec un minimum de l'ordre $4,6 \cdot 10^{-7} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en milieu proche de la neutralité.

L'énergie d'activation est de 43 kJ.mol^{-1} (mesurée à pH 2). Une expérience faite à pH 2 et 25 °C sur NdPO_4 synthétique a donné une vitesse de $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, en accord avec les données sur monazites naturelles.

Des données préliminaires sur LaPO_4 synthétique confirment ces valeurs, puisque dans l'eau pure, le taux de relâchement du La à 96 °C est inférieur à $10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

Les céramiques : une très bonne résistance à l'altération aqueuse

Toutes les matrices de conditionnement étudiées présentent des vitesses initiales de dissolution inférieures à $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (à 90 °C et à pH neutre) traduisant leur très bonne résistance à l'altération aqueuse.

Ces hautes performances doivent aussi être confirmées à partir de l'étude de l'altération de céramiques dopées en éléments radioactifs, afin d'évaluer les conséquences de l'effet de l'auto-irradiation. Les premiers résultats acquis sur des pastilles de zirconolites chargées en Pu 238 ou Pu 239 sont encourageants, de ce point de vue, car ils ne montrent pas de différence significative par rapport aux céramiques où le néodyme inactif simulait la présence d'actinides radioactifs.

Malgré la haute résistance de ces céramiques à l'altération aqueuse, les perspectives de leur utilisation comme matrices de confinement s'éloignent, en raison des bonnes performances des matrices « classiques » comme le verre et le béton.

La durabilité des bétons

« sous eau »

Pour leur facilité de mise en œuvre, leurs propriétés intrinsèques et leur durabilité physico-chimique éprouvée, les matériaux à base de liant hydraulique (de façon générique, les bétons) constituent une composante essentielle des objets (colis, surconteneur) et des structures (ouvrage de génie civil dédiés, barrières ouvragées) intervenant dans la gestion à long terme des déchets nucléaires.

Dans le cadre du stockage géologique profond, sur le long terme, les eaux souterraines, plus ou moins chargées en éléments chimiques à caractère agressif, vont constituer le vecteur majeur de la dégradation de ces matériaux cimentaires.

La stratégie d'ensemble retenue pour étudier le comportement à long terme des matériaux cimentaires en milieu saturé est illustrée sur la figure 183 [20]. Les modèles de dégradation chimique ont pour vocation de décrire, en fonction du temps, les évolutions physico-chimiques majeures des matériaux (chimie interstitielle, flux de matières, propriétés de transport).

Leur couplage à des modèles de rétention des radionucléides et/ou à des modèles mécaniques, à l'aide du code CAST3M et/ou sur la plateforme ALLIANCES doit permettre de décrire de façon intégrée les termes sources en RN (confinement / relâchement) et l'état mécanique des objets et/ou structure (tenue mécanique).

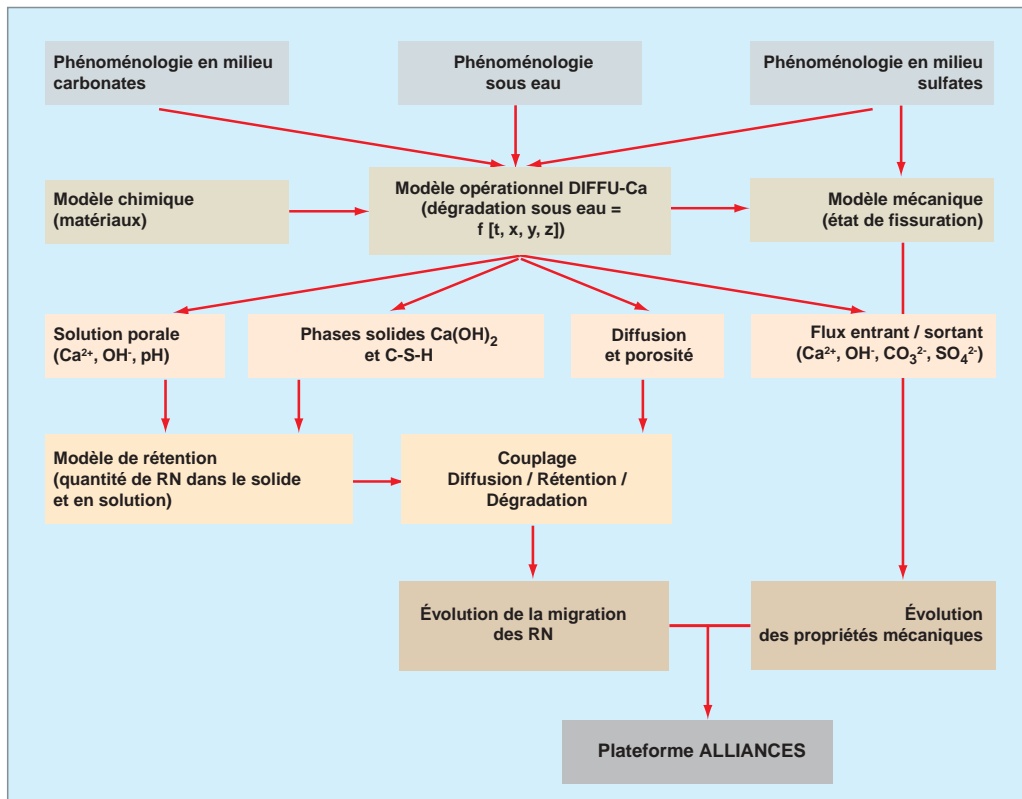


Fig. 183. Représentation schématique de la démarche d'étude et de modélisation du comportement à long terme des bétons.

La dégradation chimique des matériaux cimentaires

Les bétons mis en œuvre pour la gestion des déchets nucléaires (colis, structures), sont majoritairement formulés à partir de ciment Portland de type CEM I (100 % de clinker) ou de type CEM V (clinker auquel on a ajouté des proportions plus ou moins grandes de cendres de hauts fourneaux et du laitier) [voir la monographie M5 consacrée au conditionnement des déchets].

Les phases anhydres constituant ces ciments sont, pour l'essentiel, des silicates et des aluminates calciques (pour certains, incluant du fer). Une fois hydratés, les composés du béton sont majoritairement représentés par des silicates de calcium hydratés (C-S-H), de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), des aluminates hydratés (en particulier, l'ettringite, AFt et le mono-sulfoaluminate, AFm).

Un vaste domaine de conditions expérimentales a été étudié au CEA, permettant de comparer les influences respectives des différents paramètres intrinsèques ou extrinsèques au matériau sur sa résistance à la dégradation sous eau (évolution de ses propriétés chimiques, minéralogiques, microstructurales, de transport, mécaniques).

La nature du ciment employé influe sur la cinétique de dégradation par sa composition minéralogique (faible teneur en portlandite dans les CEM V) et ses propriétés diffusionnelles (plus faible diffusivité dans les CEMV) différentes (fig. 184a).

Par ailleurs, dans le cas des bétons (pâte + sable + granulats), la profondeur de décalcification n'est pas influencée par les granulats et, par conséquent, le processus de dégradation reste totalement piloté par la pâte de ciment hydraté [21] (fig. 184b).

L'augmentation de la vitesse des processus diffusionnels sous l'effet de la température se répercute directement sur la cinétique de décalcification, tout comme la précipitation de calcite en surface du matériau la limite par colmatage de la porosité (fig. 185).

Dans la plupart des cas, l'évolution des matériaux cimentaires en présence d'eau peut se résumer à la lixiviation de ses phases très riches en calcium. Elle est dominée par la dissolution de la portlandite et par la décalcification des C-S-H (fig. 186), et contrôlée par des processus de transport diffusionnel, avec pour résultat le fait que la profondeur d'altération est proportionnelle à la racine carrée du temps (fig. 184 et 185).

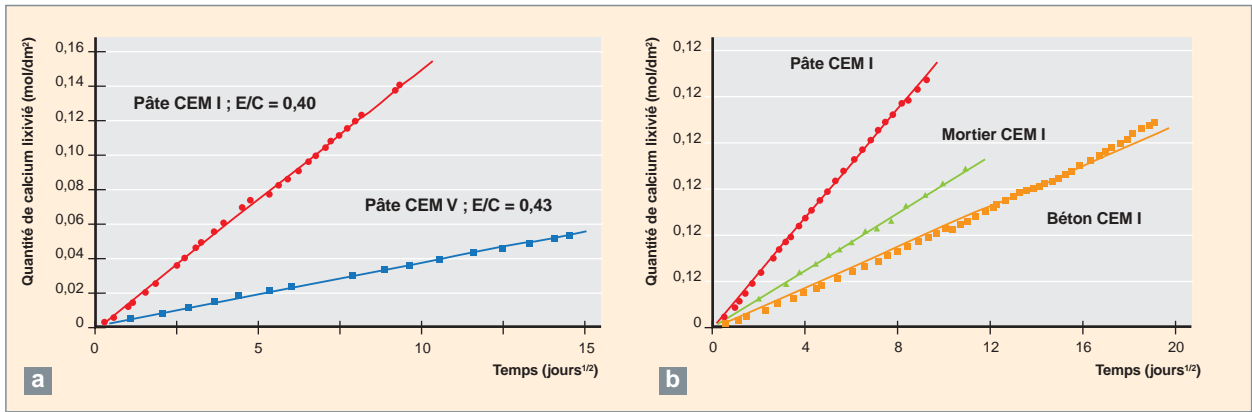


Fig. 184. Évolution comparative des flux de calcium de lixiviation en fonction : a) du type de ciment pour des pâtes de type CEM I et CEM V, b) du type de matériaux, pâte, mortier, béton (lignes = résultats de simulation, symboles = résultats expérimentaux).

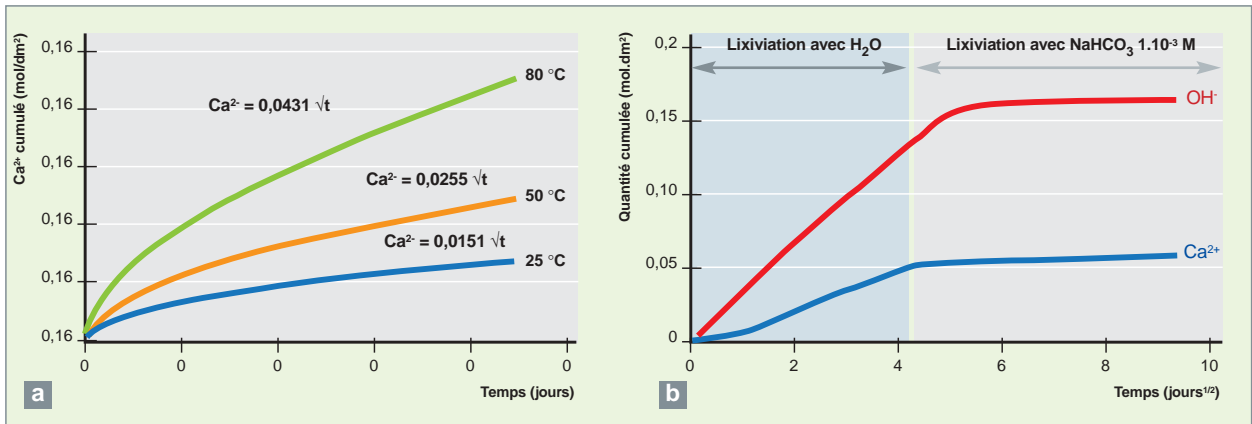


Fig. 185. Évolution comparative des flux de calcium de lixiviation en fonction du temps : a) selon la température ; b) en milieu carbonaté.

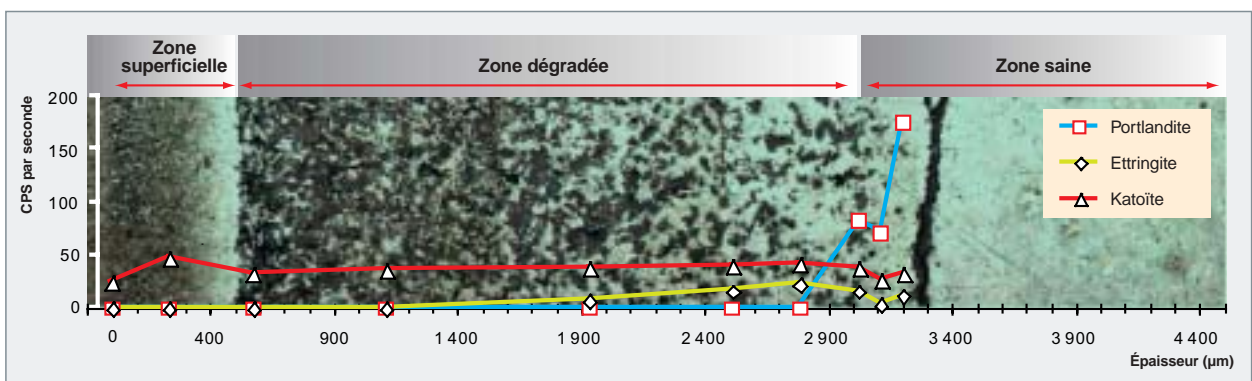


Fig. 186. Micrographie des zones dégradées d'une pâte de ciment CEM I et projection de profils minéralogiques mesurés par diffraction de rayons X [22].

Le modèle DIFFUZON permettant de décrire dans le détail l'évolution du système cimentaire, en particulier à base de ciment CEM I, [23], est fondé sur les équilibres thermodynamiques entre phases minérales et sur les processus de transfert de masse. Il permet une description fine des évolutions

minéralogiques et nécessite la prise en compte des rétroactions des phénomènes de dissolution / précipitation sur les coefficients de transport, et donc sur la microstructure des matériaux [24] (fig. 187).

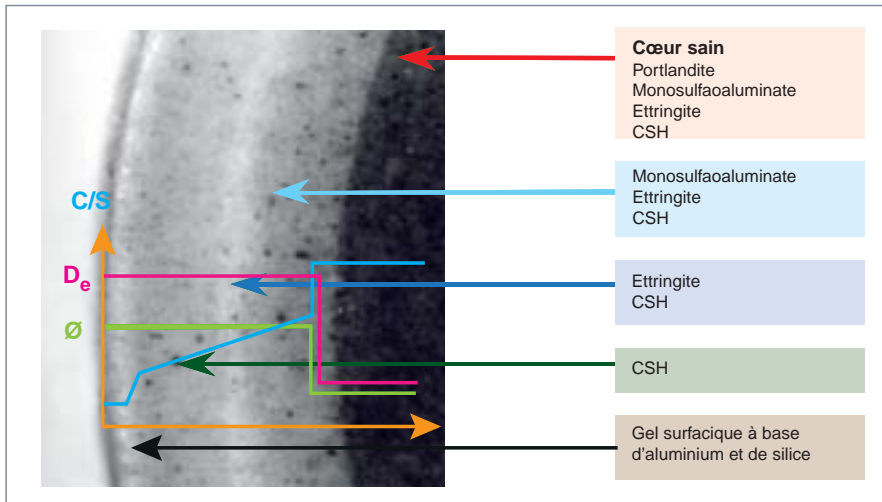


Fig. 187. Modèle phénoménologique de dégradation chimique d'un matériau cimentaire et reconstitution des paramètres physico-chimiques (C/S, rapport calcium / silice, D_e coefficient de diffusion effectif du calcium, Δ porosité).

De façon à pouvoir prendre en compte des conditions aux limites évolutives, et appréhender plus facilement les couplages avec la mécanique, notamment, un modèle simplifié (DIFFU-Ca) est proposé et validé. Il ne considère que la portlandite et les C-S-H et repose sur la résolution d'une seule et unique, mais suffisante, équation de bilan de masse pour le calcium (Eq. 1) :

$$\frac{\partial (\phi \cdot C_{Ca})}{\partial t} = \text{Div}(D_e \cdot \text{Grad}(C_{Ca})) - \frac{\partial S_{Ca}}{\partial t} \quad (1)$$

où t est le temps, C_{Ca} la concentration de calcium en solution, S_{Ca} la concentration en calcium dans le solide, ϕ la porosité du matériau et D_e le coefficient de diffusion effectif du calcium.

Le modèle DIFFU-Ca constitue la brique élémentaire à l'origine du modèle opérationnel « béton », principalement dédié à la simulation du comportement à long terme des barrières ouvragées en béton. Celui-ci permet de traiter la décalcification de matériaux cimentaires par l'eau et le couplage avec la migration des radionucléides, avec ou non prise en compte d'une microfissuration pré-existante et/ou d'une barrière diffusive liée à la carbonatation atmosphérique (par exemple).

Ces modèles sont implantés dans l'outil numérique Cast3m et devraient faire l'objet, à court terme, d'une implantation plus globale dans la plateforme numérique ALLIANCES [25].

En considérant des conditions de dégradation correspondant à une lixiviation en eau pure à 25 °C et à pH 7, un cas d'application sur un béton CEM I (fig. 184b) conduirait à une épaisseur dégradée à 1 000 ans de l'ordre de la dizaine de centimètres.

La dégradation chimico-mécanique des matériaux cimentaires

Les eaux souterraines peuvent se caractériser par des concentrations en ions sulfate SO_4^{2-} significatives (15 mmol/L, en moyenne). Ces ions sont susceptibles de diffuser dans le réseau poreux des matériaux cimentaires et de réagir avec des phases aluminates entraînant la précipitation de phases expansives (ettringite et gypse) [26]. Ces phases néoformées développent des pressions de cristallisation qui créent des contraintes provoquant un endommagement pouvant aller jusqu'à

la fissuration et/ou la fracturation du milieu (fig. 188). Sur la base du modèle DIFFU-Ca, une modélisation phénoménologique préliminaire permet de décrire le comportement mécanique macroscopique des matériaux cimentaires dans cette configuration (fig. 189).

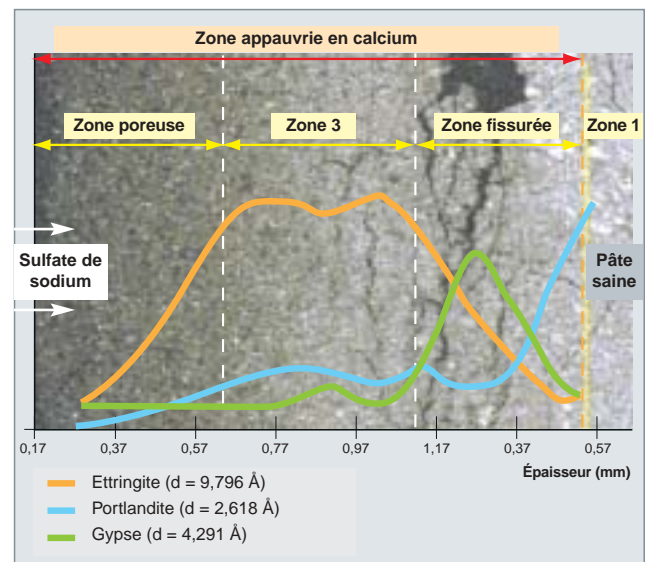


Fig. 188. Endommagement par microfissuration d'une matrice cimentaire, lié à la pénétration d'ions sulfates et projection des zones de localisation des phases expansives (identifiées par diffraction de rayons X).

L'évolution de la connaissances, de la compréhension et des objectifs conduit à prendre en compte des systèmes de plus en plus proches de la réalité, et donc de plus en plus complexes, couplés et intégrés. Les perspectives et les efforts à poursuivre sont donc axés, notamment, sur :

- les couplages entre les évolutions physico-chimiques et la mécanique (dégradation / endommagement / fissuration).

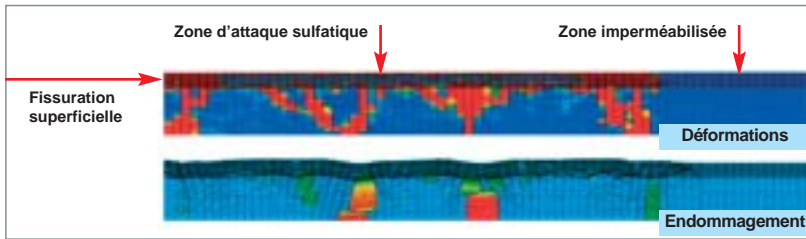


Fig. 189. Cartes des faciès d'endommagement (haut) et des champs de déformation (bas) calculés pour une plaquette de matériaux cimentaires ayant été soumise à une lixiviation en milieu sulfatique.

Dans ce domaine, les derniers développements prometteurs se sont intéressés à développer une approche micromécanique faisant intervenir des techniques d'homogénéisation [27] mises en œuvre dans la plate-forme ALLIANCES [28], ainsi que des techniques de reconstruction 3D de milieux poreux à l'aide d'outils bénéficiant de systèmes de maillage très haute densité associés à des solveurs multiphysiques optimisés ;

- la composante multiéchelle (homogénéisations, maillages, résolutions numériques). Il s'agit de pouvoir intégrer les effets mis en évidence localement jusqu'à l'échelle de la structure elle-même.

La transformation des argiles de barrière ouvragée

Le rôle barrière des argiles

Au sein du système de confinement multibarrière étudié pour le stockage géologique, les matériaux argileux jouent un rôle important en terme de sûreté, qu'ils constituent la roche hôte du site d'accueil (argilite) ou qu'ils soient la base d'éventuelles barrières ouvragées (BO).

La fonction initiale de la BO est de limiter le flux *centripète* des eaux profondes vers le colis et ses enveloppes. Dans ce cas, les propriétés de gonflement, assurées par les argiles gonflantes (smectites), la faible porosité et l'extrême tortuosité du matériau argileux sont mises à profit, limitant ainsi le flux d'eau et donc l'altération des autres matériaux du champ proche.

La BO va aussi assurer le rôle de barrière *centrifuge* pour limiter la migration des radionucléides depuis le colis vers la biosphère, dans l'éventualité d'une rupture précoce du confinement par altération des premières enveloppes. Ce sont là les propriétés de rétention des smectites et, plus généralement, des matériaux argileux (avec les minéraux accessoires) qui sont impliquées.

Pendant les premières centaines d'années de fonctionnement du dispositif de stockage, les matériaux argileux du champ proche vont être réhydratés par les eaux du site et affectés

par un échauffement, du fait de la présence de colis exothermiques. Dans ces conditions, la corrosion métallique (conteneur, sur-conteneurs ...) va pouvoir s'amorcer, se développer et engendrer des perturbations chimiques qui vont affecter les matériaux argileux, au cours des différentes phases d'évolution du champ proche, entraînant des changements importants de pH, de redox, ainsi que la libération d'une grande quantité de fer dans le milieu. Les transformations interviendront aux dépens des argiles, pour des températures de référence de l'ordre de 80 °C, en milieu saturé et réducteur, selon les scénarios communément retenus.

La réactivité métal / argile pose la question de la stabilité à long terme des argiles, en termes de maintien des performances de confinement du matériau argileux, et donc de l'impact de l'altération de leurs propriétés de gonflement ou de rétention.

La réactivité des argiles, en présence de fer dans les milieux naturels

Dans les environnements de dépôts marins ou le long de séquences sédimentaires, les faciès riches en fer réduisent souvent lieu à la formation de minéraux ferrifères non gonflants et de faible pouvoir de rétention, des chlorites et des serpentines comme la berthiérine, notamment. Toutefois, l'analogie reste limitée, car le fer métal est absent de tels systèmes naturels. Il est, en revanche, présent dans certaines météorites qui constituent le seul analogue véritablement connu de notre système. En effet, lors des premiers âges du système solaire, les poussières silicatées, les éléments métalliques et la glace s'accrètent pour former des astéroïdes. Certains de ceux-ci atteignent une taille suffisante pour que les mécanismes de décroissance radioactive engendrent pendant quelques millions d'années, lors de leur voyage interstellaire, un réchauffement significatif, pouvant atteindre une cen-

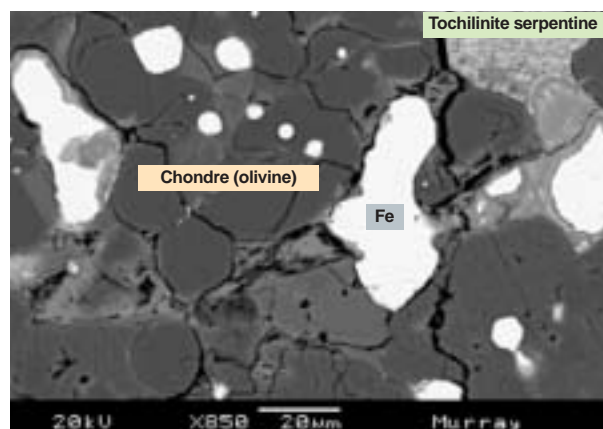


Fig. 190. Assemblage réactionnel métal (blanc) / silicate (gris) dans les météorites.

taine de degrés. Une altération aqueuse peut alors se produire au sein de la matrice des météorites en contact avec le métal (fig. 190).

Les phases hydratées résultant de ce phénomène sont majoritairement des phyllosilicates riches en fer (fig. 191) : serpentines, chlorites, smectites-Fe. La cronstedtite, un minéral phyllosilicaté riche en fer de la famille des serpentines, est observée en contact direct avec le métal. La cronstedtite est décrite comme une phase précoce ayant cristallisé dans les premiers stades de l'altération du métal. Les études analogiques conduites sur les systèmes naturels fer-argile, en présence de fluides et à des températures de 20 à 150 °C, permettent d'affirmer clairement que l'altération aqueuse à basse température de fer métallique dans un système aluminosilicaté conduit à la formation de phyllosilicates ferrifères de type serpentines, avec un paramètre de maille de 7 Å, ainsi qu'à celle de chlorites quand les températures sont élevées. Le risque que soient affectées les propriétés de confinement des argiles gonflantes et argilites, lors de leur réaction avec le fer métal, est donc bien réel.

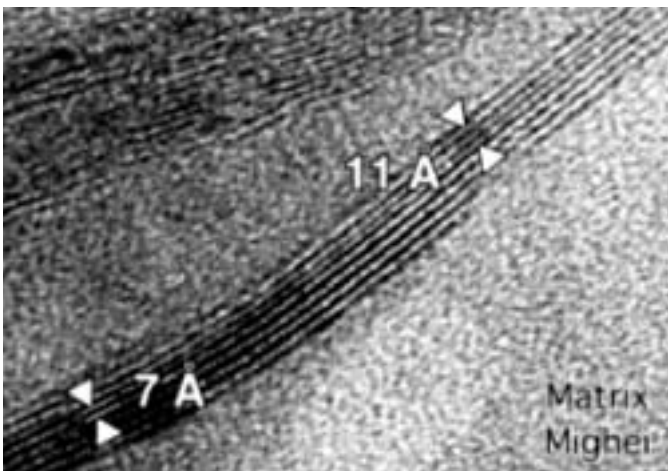


Fig. 191. Serpentine ferrifère (cronstedtite) de paramètre de maille 7 Å formée au contact du métal dans une météorite.

La réactivité métal / argile a été étudiée en identifiant les contrôles géochimiques et minéralogiques qui contraignent l'évolution du système. De nombreuses argiles ont été étudiées en présence de fer métal pulvérulent, de 25 °C à 200 °C et avec une gamme très variée de solutions expérimentales, de l'eau pure à l'eau de site [29-31].

Quelle que soit l'argile, nous assistons, dès 80 °C, à une attaque des smectites de l'argile par le fer métal, qui transforme ces dernières en un gel amorphe. Ce gel mûrit ou non, en fonction des conditions de température et d'apport en fer dans le milieu, en serpentines riches en fer (fig. 192).

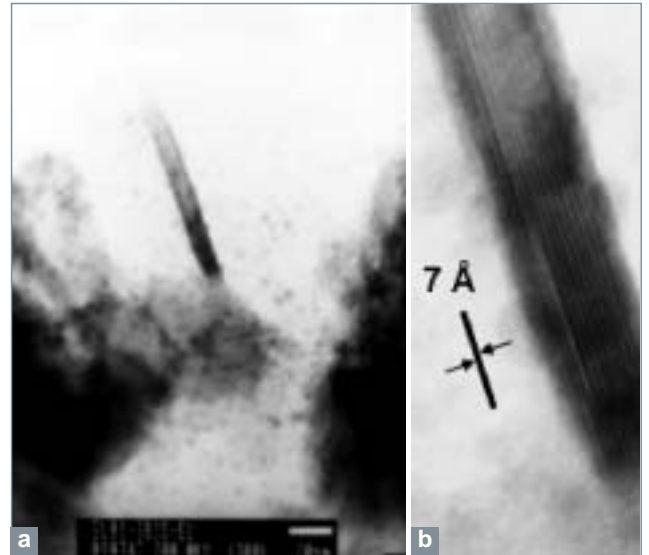


Fig. 192. a) gels d'altération de smectite (bedellite du Texas) en présence de fer métal avec cristallisation de baguette de serpentine ferrifère ; b) cristal de serpentine ferrifère (berthiérite) issu du mûrissement de gels Si-Al-Fe.

L'altération d'un minéral (argile) nourrit donc la cristallisation d'un autre, de structure cristallographique différente (Fe-serpentines, berthiérite).

Les smectites dioctaédriques présentent une réactivité très forte par rapport aux espèces trioctaédriques (saponite). Les smectites sont d'autant plus réactives que l'ouverture de l'espace interfoliaire est grande, que le contenu en Fe³⁺ dans les octaèdres est élevé, que le Fe³⁺ est sous forme de clusters octaédriques et que le déficit de charge est tétraédrique (bedellite). L'hétérogénéité des faces latérales des smectites exacerbe leur réactivité en facilitant l'implication des protons structuraux dans la corrosion métallique [29].

La réaction entre le fer métal et la smectite est directe (liée à un contact physique) et a lieu au sein même de la smectite [30], par l'intermédiaire de l'eau structurale et des protons associés. C'est ainsi que nous pouvons définir le phénomène de corrosion smectitique [32] identifié dans le cas des argiles compactées.

Dans tous les cas, la réactivité métal / argile s'accompagne d'une altération significative des smectites dont l'indicateur est la diminution brutale de la capacité d'échange cationique qui leur est associée (fig. 193). Des seuils réactionnels sont ainsi mis en évidence, notamment en termes d'apport en fer métal [29], bien visibles sur la fig. 193. La réactivité métal / argile est ainsi maximisée quand le fer métal est disponible en grande quantité [31] et que le flux de Fe²⁺ issu de la corrosion est élevé [32].

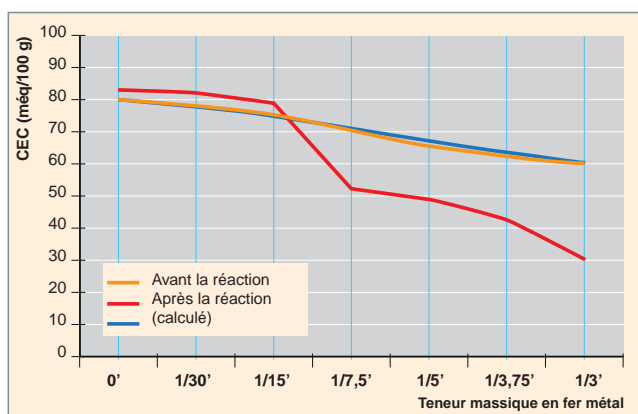


Fig. 193. Évolution de la capacité d'échange cationique des argiles (FoCa 7) en fonction de la teneur en fer métal du système réactionnel.

Implications de l'altération des argiles sur la sûreté des stockages de déchets

Les processus réactionnels évoqués ci-dessus ont été déterminés en milieu dispersé. En milieu compacté, les expériences Stripa et « Corrosion en milieu argileux » [32], ont montré que les produits ferrifères néoformés (serpentine à 7 Å) sont les mêmes, ce qui suggère que les processus réactionnels en milieux dispersés ou compactés sont identiques. Toutefois, en milieu compacté, plus réaliste en termes de conditions de migration et de couplage chimie / transport, et donc plus proche des conditions prévalant dans un site argilo-marneux, il faut prendre en considération le rôle potentiel des hétérogénéités texturales sur l'amplitude et le développement de la réactivité.

En effet, la cinétique de la réactivité métal / argile n'est pas simplement activée thermiquement. D'autres paramètres sont susceptibles d'entrer en jeu, en particulier la disponibilité des réactifs, conditionnée, d'une part, par les processus de corrosion libérant le fer dans le système et, d'autre part, par l'activité de l'eau qui permet de rendre la smectite réactive.

À ce titre, toute hétérogénéité de distribution et de disponibilité de l'eau dans la roche d'accueil (argilite), comme dans l'ensemble du champ proche, est susceptible d'avoir une influence directe sur la réactivité. Ainsi, pour les barrières ouvragées à base d'argile gonflante, les conditions de compactage, de mise en place et la teneur en eau initiale vont jouer un rôle important sur l'amorçage et le développement de la réactivité. Dans le cas des argilites de site, les hétérogénéités sédimentaires, le réseau de fracturation et la cohésion mécanique d'ensemble sont capables de modifier localement la circulation de l'eau dans le champ proche et de permettre une éventuelle extension de la réactivité fer / argile à l'argilite de la roche hôte.

Au cours des premiers temps de fonctionnement du champ proche, la disponibilité de l'eau est également fonction des perturbations associées au creusement et au chauffage du milieu par la chaleur dégagée des colis. Il en résulte une déshydratation initiale qui s'accompagne de tout un ensemble de modification d'ordre chimique (oxydation, altération de phases minérales...) et mécanique (retrait, fissuration, fracturation ...) du champ proche.

De telles perturbations sont capables de créer un ensemble de chemins préférentiels qui renforce l'influence des hétérogénéités préexistantes et peut exacerber localement la réactivité. Ce processus peut avoir des conséquences en terme de sûreté, car il est susceptible d'entraîner localement une rupture précoce des enveloppes de confinement.

Un autre des points clés de l'évaluation de sûreté dans le domaine de la réactivité du champ proche va être de savoir si cette réactivité qui démarre localement peut s'entretenir, ou bien si elle peut s'accompagner, à la suite de processus de dissolution / cristallisation, de la précipitation de nouvelles phases minérales. Cette précipitation peut entraîner un colmatage de la porosité qui va bloquer le flux hydrique et, ainsi, faire chuter les vitesses réactionnelles. L'hydrodynamique passe alors dans un système purement diffusif, ce qui limite considérablement la réactivité spatiale et temporelle et renforce, ainsi la durabilité des matériaux (argiles, argilites, aciers) impliqués dans le confinement.

La robustesse de l'évaluation de sûreté reposera, en partie, sur la détermination de l'impact de chacun de ces processus, au sein de la réactivité globale des aciers en milieu argileux.

► Références

- [1] ANDRA, Dossier Argile 2005.
- [2] M. SCHLEGEL, C. BATAILLON, K. BENHAMIDA, C. BLANC, D. MENUT and J.L. LACOUR (2008), « *Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high temperature iron-clay interface: a microscopic-scale study* », Applied Geochemistry, in press.
- [3] J. WILSON, D. SAVAGE, J. CUADROS, M. SHIBATA and K.V. RAGNARSDOTTIR (2006), « *The effect of iron on montmorillonite stability* », (I) Background and thermodynamic considerations. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, pp. 306-322.
- [4] O. BILDSTEIN, L. TROTIGNON, M. PERRONNET and M. JULLIEN (2006), « *Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions* », Physics and Chemistry of the Earth 31, pp. 618-625.
- [5] D. NEFF (2003), « *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* », Ph. D., thèse université de technologie, Compiègne, France.
- [6] N. GODON (2005), Dossier de référence sur le comportement à long terme des verres nucléaires. http://www.cea.fr/energie/dossier_gestion_des_dechets/les_dechets_radioactifs. in Les déchets scientifiques

à haute activité et vie longue. Rapport scientifique du CEA. Axe 3. Dossier final. Dec 2005. Bibliographie. N.Godon *et al.* 289 p.

[7] E. VERNAZ, S. GIN, C. JÉGOU and I. RIBET (2001), « *Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modelling* », Journal of Nuclear Materials, 298 (1, 2), pp. 27-36.

[8] P. FRUGIER, S. GIN, Y. MINET, T. CHAVE, B. BONIN, N. GODON, J.E. LARTIGUE, P. JOLLIVET, A. AYRAL, L. DE WINDT and G. SANTARINI, « *SON68 Nuclear Glass Dissolution Kinetics (2008): Current State of Knowledge and Basis of the New GRAAL Model* », Journal of Nuclear Materials, 380, 8-21, 2008.

[9] F. BOUYER, G. GENESTE and S. GIN (2006), « *Hydrogen-sodium inter-diffusion in borosilicate glasses investigated from first principles* », Journal of Non-Crystalline Solids, 352 (28-29), pp. 3147-3152.

[10] C. CAILLETEAU, F. ANGELI, F. DEVREUX, S. GIN, J. JESTIN, P. JOLLIVET and O. SPALLA (2008), « *Insight into Silicate Glass Aqueous Alteration Mechanisms* », Nature Materials, 7, pp. 978-983, 2008.

[11] A. VERNEY-CARRON, S. GIN and G. LIBOUREL (2008), « *A fractured Roman glass block altered 1 800 years in seawater: analogy with nuclear waste glass in deep geological repository* », Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, pp. 5372-5385, 2008.

[12] G. DE COMBARIEU (2007), « *Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique* », thèse de l'université de Paris XI. UFR Scientifique d'Orsay. 249 p.

[13] I. RIBET *et al.* (2004), « *The $V_0 - V_r$ operational model for the long-term behavior of vitrified R7T7 waste packages. Advances for future nuclear fuel cycles* », Nîmes, Atalante France. 21-6-2004, p. 1-8.

[14] C. GUY, F. AUDUBERT, J.E. LARTIGUE, C. LATRILLE, T. ADVOCAT and C. FILLET, « *New conditionings for separated long-lived radionuclides* » Comptes Rendus Physique, 3 (2002), pp. 827-837.

[15] A.C. ROBISSON, N. DACHEUX and J. AUPAIS, « *Influence of the pH on the TPD dissolution* », Journal of Nuclear Material, 306 (2002), pp. 134-146.

[16] M. W. GUIDRY and F.T. MACKENZIE, « *Experimental Study of Igneous and Sedimentary Apatite dissolution: Control of pH, Distance from Equilibrium, and Temperature on Dissolution Rates* », Geochimica et Cosmochimica Acta 67, (2003), pp. 2949-2963.

[17] G. LETURCQ, P.J. MCGLINN, C. BARBE, M.G. BLACKFORD and K.S. FINNIE, « *Aqueous alteration of nearly pure Nd-doped zirconolite (Ca_{0.8}Nd_{0.2}ZrTi_{1.8}Al_{10.2}O₇), a passivating layer control* » Applied Geochemistry, 20 (2005), pp. 899-906.

[18] E.H. OELKERS and F. POITRASSON, « *Experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 °C and pH from 1.5 to 10* », Chemical Geology, 191 (2002), pp. 73-87.

[19] N. DACHEUX, N. CLAVIER, A.-C. ROBISSON, O. TERRA, F. AUDUBERT, J.-E. LARTIGUE et C. GUY, « *Immobilisation of actinides in phosphate matrices* », Comptes Rendus Chimie, 7 (2004), p. 1141-1152.

[20] C. RICHET, C. GALLÉ, P. LE BESCOP, H. PEYCELON, S. BEJAOU, I. TOVENA, I. POINTEAU et P. LOVERA, « *Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons. Applications aux colis cimentés* », Rapport CEA- R-6050 (2004).

[21] F. ADENOT, B. GÉRARD et J.M. TORRENTI, « *La dégradation des bétons / État de l'art* », dans *La dégradation des bétons – Couplage fissuration – dégradation chimique*, sous la direction de J.-M. Torrenti et coll., Hermes Science Publications, Paris, 1999.

[22] H. PEYCELON, C. BLANC and C. MAZOIN, « *Influence of temperature and cement binders on the degradation (decalcification / hydrolysis) in saturated conditions* », Revue européenne de génie civil, 10, n°9, pp. 1107-1125 (2006).

[23] F. ADENOT, « *Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment* », thèse de l'université d'Orléans (1992).

[24] S. BEJAOU, B. BARY, S. NISCHE, D. CHAUDANSON and C. BLANC « *Experimental and modelling studies of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes* », Revue européenne de génie civil, 10, n° 9, pp. 1073-1106 (2006).

[25] C. GALLÉ, H. PEYCELON, P. LE BESCOP, S. BEJAOU, V. L'HOSTIS, P. BOUNIOL and C. RICHET « *Concrete long term behaviour in the context of nuclear waste management ; experimental and modelling research strategy* », Journal de Physique IV, 136 (2006), pp. 25-38.

[26] H. PEYCELON and C. SOLET, « *External sulphate attack by ground water. Experimental study on CEM I cement pastes* », Revue européenne de génie civil, 10, n°9, pp. 1127-1146 (2006).

[27] B. BARY and S. BEJAOU, 2006, « *Assessment of diffusive and mechanical properties of hardened cement pastes using a multi-coated sphere assemblage model* », Cement and Concrete Research, 36, pp. 245-258.

[28] E. STORA, Q.-C. HE and B. BARY, 2006, « *Influence of inclusion shapes on the effective linear elastic properties of hardened cement paste* », Cement and Concrete Research, 36, pp. 1330-1344.

[29] M. PERRONNET, M. JULLIEN, F. VILLIÉRAS, J. RAYNAL, D. BONNIN and G. BRUNO (2008), « *Influence of time and temperature on Fe(0)-bentonite reactivity: Insights for transitory gel formation and maturation* », Applied Clay science, 38, pp. 187-202.

[30] B. HABERT, M. JULLIEN, E. KOHLER and D. BONNIN (2006), « *Redox of iron in smectites* », Clay Science, vol. 12, supplement 2, pp. 149-153.

[31] S. LANTENOIS, B. LANSON, F. MULLER, A. BAUER, M. JULLIEN et A. PLANÇON, « *Experimental study of smectite interaction with metal iron at low temperature* », 1. Smectite destabilization, Clay & Clay Mineral (2005), vol. 53, N° 6, pp. 597-612.

[32] F. PAILLON, M. JULLIEN and C. BATAILLON, « *Carbon steel behaviour in compacted clay: two long term tests for corrosion prediction. Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems* », European Federation of Corrosion Series Number 36, Damien Féron and Digby D. Macdonald Ed. (2003), pp. 439-454.

► Bibliographie

« *Long-term prediction of corrosion damage in nuclear waste systems* », editors D. Féron & D.D. Macdonald, Journal of Nuclear Materials special issue, vol. 379 (2008), N°s 1-3.

BATAILLON (C.), MARTIN (F.) and ROY (M.), « *Corrosion monitoring of carbon steel in pasty clayey mixture as function of temperature* European

Corrosion Congress » (EUROCORR - 2007), 09/09/2007 - 13/09/2007, Fribourg, Allemagne.

« *Prediction of Long term corrosion behaviour in nuclear waste systems* », D. Féron & D. D. Macdonald editors, EFC series, n° 36, published by Maney Publishing, London, GB (2003), ISBN 1-902653-87-4.

ZOLENSKY (M.) and McSWEEN Jr (H.Y.), « *Aqueous Alteration. Meteorites and the early solar system* », Kerridge, J.F. and Matthews, M.S. editors, University of Arizona Press (1988), pp. 114-143.

JULLIEN (M.), KOHLER (E.), RAYNAL (J.) and BILDSTEIN (O.), « *Physicochemical Reactivity in Clay-Rich Materials: Tools for Safety Assessment* » Oil & Gas Science and Technology, vol. 60 (2005), n° 1, pp. 107-120.

LATRILLE (C.), JULLIEN (M.) and POZO (C.), « *Element transfers in compacted clayey materials under thermal gradient* » Water-rock interaction Sardaigne, Cidu-Rosa editor, Swets & Zeitlinger publisher, 1, (2001), pp. 291-294.

**Christian BATAILLON, Christophe GALLÉ,
Patrick LE BESCOP, Hugues PEYCELON, Cécile RICHET,**

Michel SCHLEGEL,
Département de physico-chimie

Frédéric ANGELI, Frédéric BOUYER,

Guillaume DE COMBARIEU, Xavier DESCHANELS,

Catherine FILLET, Pierre FRUGIER, Grégory GENESTE,

Stéphane GIN, Yves MINET, Nicole GODON,

Jean-Éric LARTIGUE, Isabelle RIBET,

Aurélie VERNEY-CARRON,

*Département d'étude du traitement
et du conditionnement des déchets*

Michel JULLIEN,
Département des technologies pour le nucléaire

Nicolas DACHEUX,
*IN2P3-Institut de physique nucléaire d'Orsay
(actuellement Institut de chimie séparative de Marcoule)*

et Bernard BONIN,
Direction scientifique

La biodégradation des matériaux

Micro-organismes et déchets nucléaires

Les matériaux introduits dans le stockage des déchets nucléaires sont susceptibles d'évolution (vieillesse, altération), du fait de facteurs mécaniques, chimiques, physiques mais aussi microbiologiques. En effet, les micro-organismes ont été mis en évidence dans des conditions extrêmes et sont souvent présentés comme un facteur préjudiciable au confinement des radioéléments [1].

Dans ce contexte, l'objectif des études menées est de :

- préciser la possibilité d'un développement bactérien, au sein d'un stockage, pour différents types de colis considérés ou non dans leur environnement ;
- caractériser l'influence que pourraient avoir les micro-organismes sur le comportement à long terme des matériaux présents, qu'il s'agisse de matériaux d'enrobage (bitume, liants hydrauliques), de matériaux de barrière ouvragée (liants hydrauliques) ou de matériaux de colisage (acier).

Concernant ce premier point, les études menées avec l'ANDRA pour différents types de colis ont montré que les colis C (déchets vitrifiés) et CU (combustibles usés) ne présentaient pas en eux-mêmes, indépendamment de leur environnement, de risque de développement bactérien.

La situation de référence du stockage considère néanmoins que les conditions hydrauliques (présence d'eaux souterraines dans l'environnement des colis) permettent une vie microbienne.

Biodégradation des matériaux d'enrobage : le bitume

L'évaluation de l'influence du paramètre microbien dans l'environnement d'un colis bitume repose sur une étude thermodynamique (bilans massiques et énergétiques), à partir d'un inventaire en nature et quantité des matériaux présents (bitume, sels) et de la composition de l'eau du site susceptible d'être présente dans l'environnement de ces colis. [2].

Du fait de sa nature organique, l'enrobé bitume est susceptible de subir des phénomènes de biodégradation. Il contient, en outre, tous les éléments nutritifs (C, H, O, N, P, S) et éner-

gétiques (donneurs et accepteurs d'électrons, comme des nitrates ou des sulfates) nécessaires aux activités bactériennes. Ces phénomènes de biodégradation sont thermodynamiquement possibles mais limités à moins de 10 % de la masse du bitume, le facteur limitant étant la quantité d'oxydants présents dans les colis.

Pour un enrobé type STE3, ce phénomène concerne, en fait, 1 % du bitume, dans la masse, en suivant une cinétique diffusionnelle de biodégradation, et il n'interfère pas de façon significative avec les mécanismes de relâchement des sels, lors de sa dégradation en présence d'eau.

Les principales conséquences directes ou indirectes du développement microbien dans l'environnement des colis de déchets bitumés type STE3 sont :

- la production microbienne de gaz (CO_2 , N_2 et H_2S en anaérobiose). Cette production est de l'ordre de 8 L / colis / an la première année, et elle devrait chuter à moins de 1 L / colis / an après quarante années [3-4].
- la production de biomasse. Les micro-organismes produits lors de la biodégradation des enrobés bitumés peuvent fixer des radionucléides sur leur paroi externe. Cette fixation microbienne devrait se traduire par un facteur retard sur la migration des radionucléides, du fait de fortes interactions entre micro-organismes et particules du milieu géologique.

Biodégradation des matériaux d'enrobage : les liants hydrauliques

La composition chimique des liants hydrauliques indique qu'une biodégradabilité directe par des micro-organismes n'est pas envisageable (absence d'azote et de phosphore). En revanche, la présence dans l'environnement des colis béton de tous les éléments nécessaires aux activités bactériennes peut engendrer une attaque indirecte du matériau par des acides issus du métabolisme de micro-organismes.

Ces micro-organismes peuvent appartenir à l'une des trois catégories suivantes :

- des bactéries sulfo-oxydantes produisant de l'acide sulfurique ;
- des bactéries nitrifiantes produisant de l'acide nitrique ;

- des champignons produisant des acides organiques.

La biodégradation de matrices cimentaires par des acides organiques issus du métabolisme microbien est peu citée dans la littérature. La production d'acides organiques par des

champignons, micro-organismes hétérotrophes (*Trichoderma viride* and *Aspergillus niger*), est particulièrement agressive sur les matrices cimentaires [5], du fait de :

- l'effet complexant des acides organiques avec le calcium, constituant majeur du matériau ;
- la production importante de biofilm par ces micro-organismes, à la surface du matériau, provoquant une acidité localement élevée.

Ces champignons ont été mis en contact avec des matrices cimentaires pendant un an, selon le dispositif expérimental de la figure 194, avec une circulation en continu du milieu de culture contenant les micro-organismes [6].

Une dégradation de la matrice d'environ 5 mm d'épaisseur est observée, après neuf mois de contact avec les micro-organismes dans une solution à pH = 4, ainsi qu'une très grande fragilité de la surface du matériau (fig. 195).

À noter que, par ailleurs, ces travaux ont permis de démontrer la faisabilité d'un procédé de biodécontamination de liants hydrauliques contaminés en surface par des radioéléments.

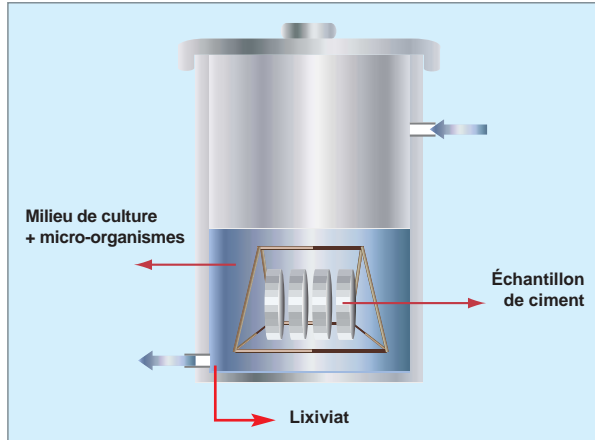


Fig. 194. Dispositif expérimental de mise en œuvre de biodégradation des matrices cimentaires. Taille des échantillons de ciment : diamètre = 110 mm, épaisseur = 30 mm.

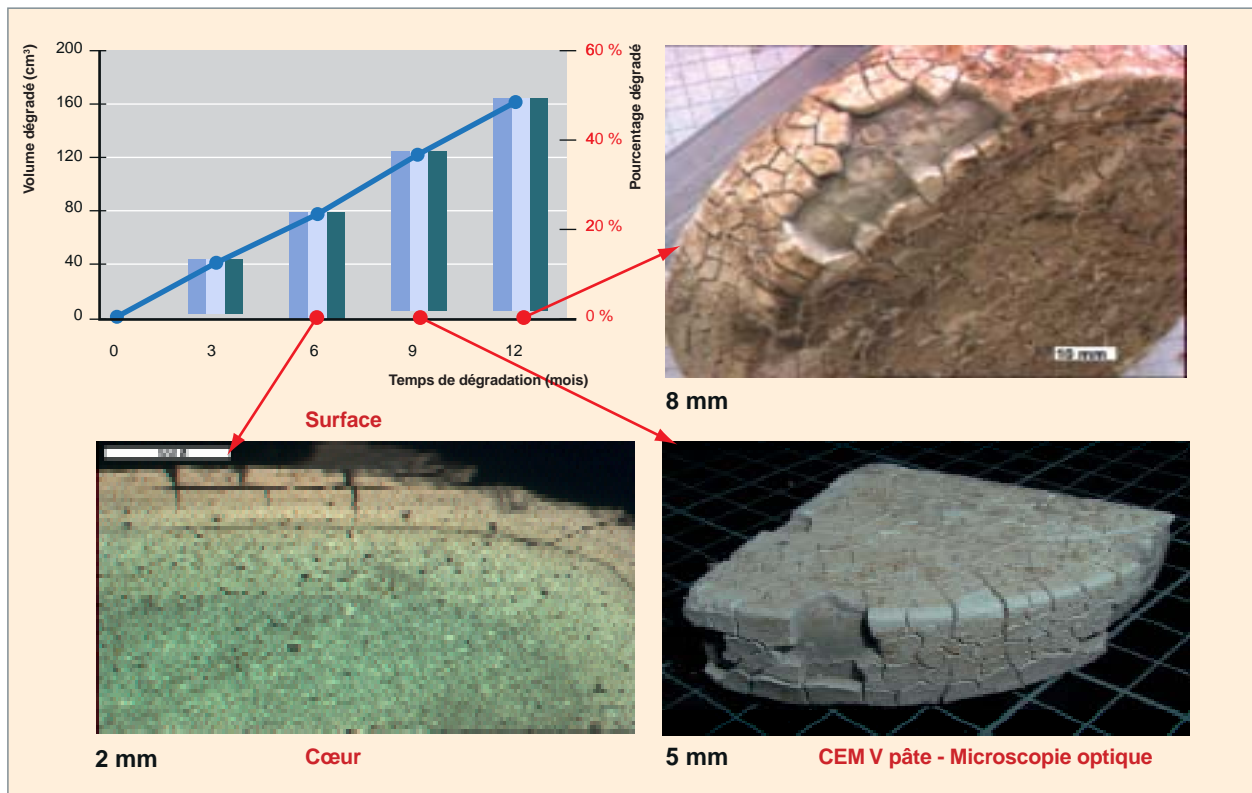


Fig. 195. Volume dégradé et pourcentage en volume de la matrice initiale cimentaire CEM V aux différents temps d'expérimentation, en présence de micro-organismes. Les photos de microscopie optique indiquent l'épaisseur dégradée correspondante.

Bio-corrosion des matériaux de colisage : les aciers

Même si nous utilisons le terme de bio-corrosion, la norme ISO 8044 ne définit que la corrosion microbienne (« corrosion associée à l'action de micro-organismes présents dans le système de corrosion ») et la corrosion bactérienne (« corrosion microbienne due à l'action de bactéries ») pour nommer ces interactions entre le monde du vivant et les matériaux métalliques. La bio-corrosion n'est pas une nouvelle forme de corrosion ; en particulier, les bactéries n'attaquent pas directement les métaux, mais les métabolismes des micro-organismes modifient les conditions physico-chimiques existant à la surface du métal. S'il est évident que la bio-corrosion ne peut exister sans micro-organismes, en revanche, la présence de micro-organismes ne conduit pas nécessairement à des phénomènes de biodégradation. Pour mieux comprendre le rôle des micro-organismes, rappelons que la corrosion en milieu aqueux est un phénomène de nature électrochimique. Les micro-organismes ne viennent pas modifier cette nature électrochimique de la corrosion. Si la présence de micro-organismes vient accélérer directement ou indirectement la réaction partielle limitante (anodique ou cathodique), alors le phénomène de corrosion sera accéléré. En ce sens, la corrosion par les micro-organismes reste donc bien de nature électrochimique et ne constitue pas une nouvelle forme de corrosion. La démarche adoptée consiste à tenir compte des trois facteurs que sont le milieu, le matériau et les micro-organismes, avec, pour chacun ses paramètres propres, comme illustré sur la figure 196. Cette démarche est développée aussi bien pour la description et l'interprétation des phénomènes de corrosion microbienne que pour la mise en œuvre de moyens de lutte préventifs ou curatifs.

Les travaux menés concernent l'influence des micro-organismes sur la corrosion des aciers non alliés et des alliages passivés, comme les aciers inoxydables. Ils visent à en comprendre les mécanismes en conditions aérobies ou anaérobies.

- En présence d'oxygène, l'influence des micro-organismes sur le comportement électrochimique des aciers inoxydables conduit à une augmentation significative du potentiel libre de corrosion (E_{cor}). Une explication de ce phénomène fondée sur l'activité enzymatique des micro-organismes est proposée. En effet, au sein des biofilms, les cellules bactériennes contiennent des enzymes comme les oxydases qui catalysent la production d'acides organiques et d'eau oxygénée, produits augmentant la réaction cathodique [6].
- En anaérobie, le potentiel de corrosion caverneuse décroît de façon importante. Ce résultat est obtenu en présence de bactéries anaérobies

sulfato-réductrices (BSR), mais est aussi reproduit en présence de sulfures seuls, principaux produits du métabolisme de ces bactéries (tableau 8).

L'effet des bactéries anaérobies sulfato-réductrices, très souvent souligné dans les phénomènes de bio-corrosion, est donc essentiellement lié aux modifications (pH et production de sulfures) que ces bactéries imposent au milieu environnant.

Dans le cadre d'un stockage profond, où régneront des conditions mixtes, aérobies et anaérobies, l'activité bactérienne pourra donc conduire à l'augmentation du potentiel libre de corrosion, mais aussi à une corrosion localisée (par piqûres ou par effet de crevasse).

Reproduire ces conditions mixtes en laboratoire est donc le prochain objectif, afin de tester la tenue des matériaux de colisage candidats aux conditions de stockage profond.

Ces trois exemples d'étude de biodégradation de matériaux illustrent la variété des réactions microbiennes susceptibles de se produire au sein d'un stockage de déchets nucléaires, réactions étudiées à la DEN, dans le cadre des programmes conduits sur la corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire.

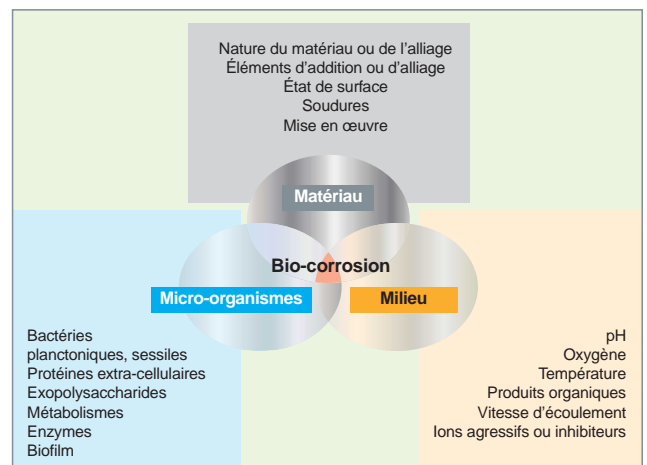


Fig. 196. Bio-corrosion : interactions matériau – milieu – micro-organismes.

Tableau 8.

Influence comparée des bactéries sulfato-réductrices (BSR) et des sulfures sur le potentiel de corrosion caverneuse de différents aciers inoxydables					
	Eau de mer		Potentiel de corrosion caverneuse mV/ECS		
	[S ²⁻] mg.L ⁻¹	pH	316L	254 SMO	SAF 2205
BSR	400-450	7,1	-240±15	+40±50	+60±100
Na ₂ S	400	7,0	-210±15	+20±50	+20±130
Conditions stériles	0,0	8,2	300±100	>300	>300

► Références

[1] H.A. GROGAN, « *The significance of microbial activity in a deep repository for L / ILW* », NAGRA Interner bericht, 1987, **NIB. 87-05**.

[2] M.F. LIBERT, F. JACQUOT, M.A. ROMERO and B. BESNAINOU, « *In vitro evaluation of microbial effects on bitumen waste form* », in « *Microbial Degradation Processes in Radioactive Waste Repository and in Nuclear Fuel Storage Areas* », Kluwer Academic Publishers, J.H. Wolfram (ed.), Netherlands, 1997, pp. 275-283.

[3] M.F. LIBERT, « *Biodétérioration de matériaux utilisés pour l'enrobage de déchets nucléaires : un exemple le bitume* », *Bulletin de la Société française de microbiologie*, 1999, 14-4, p. 267-271.

[4] M.F. LIBERT, R. SELLIER, G. JOUQUET, M. TRECINSKI and H. SPOR, « *Effects on microorganisms growth on the long term stability of cement and bitumen* », Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, C.G. Interrante, R.T. Palaban (eds.), Boston, Massachussets (USA), 1992, pp. 267-273.

[5] A. JESTIN, M. F. LIBERT, P. THOUVENOT, R. SELLIER et J.P. BOURNAZEL, « *Biodégradation de matrices cimentaires* », *Revue française de génie civil*, 2004, 8-9, p. 1087-1104.

[6] V. L'HOSTIS, C. DAGBERT and D. FÉRON, « *Electrochemical behaviour of metallic materials used in seawater Interactions between enzymes and passive layers* », *Electrochimica Acta*, 2003, 48, pp. 1451-1458.

► Bibliographie

Electrochimica Acta, special issue: « *Biocorrosion of materials* », guest editor: D. Féron, vol. 54, issue 1, December 2008.

Marie LIBERT, Anne JESTIN et Pascal THOUVENOT,
Département de technologie nucléaire

Conclusion

La corrosion et, plus généralement, l'altération chimique des matériaux est un problème important pour presque toutes les installations ou objets dont la durée de vie doit être longue. C'est le cas – entre autres – des installations nucléaires ! Il y va de la *sûreté* des réacteurs, des usines du cycle et des installations de stockage et d'entreposage de déchets. Il y va aussi de la *compétitivité* économique du nucléaire : les enjeux économiques associés se chiffrent en dizaines de milliards d'euros pour l'industrie nucléaire mondiale. Les enjeux actuels sont particulièrement forts, car les exploitants nucléaires demandent aujourd'hui un allongement de la durée de vie de leurs réacteurs. Les réacteurs de troisième génération sont d'ailleurs prévus pour durer soixante ans, soit presque le double de ce qui était prévu initialement pour les réacteurs de la génération précédente. Sachant que le vieillissement de ces installations est gouverné, dans une large mesure, par la corrosion, on comprend aisément les enjeux associés à une bonne maîtrise des phénomènes associés, ce qui justifie l'effort de recherche mené de longue date à la DEN, visant à prédire la corrosion, et à la limiter.

Plusieurs phénomènes compliquent les processus d'altération (électro-)chimique des matériaux :

- d'abord, les phénomènes électrostatiques, de transport d'ions à travers des couches limites ou à travers des couches de produits d'altération déjà formés, sont *étroitement couplés* avec les réactions chimiques aux interfaces. Ces couplages prennent une importance différente selon les systèmes étudiés, car leur hiérarchisation dépend des modalités de renouvellement du fluide altérant, de la microstructure de la matière en cours d'altération, de son contenu en impuretés et de la répartition spatiale des dites impuretés, de la morphologie de la couche d'altération (épaisseur, porosité, degré de fracturation) et de ses propriétés de transport (électrochimique, ionique). Selon leur hiérarchie, ces couplages donnent naissance à une zoologie riche et variée de phénomènes d'altération, dont cette monographie a donné de nombreux exemples ;
- ensuite, même si son résultat apparaît global et uniforme, la corrosion est souvent le fait de phénomènes *localisés*. Il faut souligner l'importance des défauts cristallins (joints de grain) et des défauts de surface (marches, fissures), car les conditions physico-chimiques en leur voisinage peuvent être très différentes de celles du milieu ambiant, tel qu'on le voit avec un œil « macroscopique » ;

- enfin, comme nous l'avons vu tout au long de cette monographie, le diable de la corrosion est dans les *détails* : pour ne citer que quelques exemples, les impuretés du matériau ont leur importance, car elles sont susceptibles de modifier les conditions chimiques locales ; la composition du fluide altérant influe beaucoup sur les phénomènes de dissolution-précipitation : il arrive que des éléments très minoritaires de la solution gouvernent la nature des phases précipitées ; même les bactéries peuvent jouer un rôle, en bouleversant localement le pH et le potentiel redox !

Tout cela peut donner l'impression qu'en matière de corrosion chaque cas est un cas particulier. Force est de constater que nous ne sommes pas encore arrivés à une approche unifiée de la corrosion !

Vue de près, la science de la corrosion ressemble à une mosaïque qui ne laisse apparaître que des disciplines isolées : la thermodynamique, la cinétique chimique, la chimie, l'électrochimie, la métallurgie, la minéralogie, jusqu'à la mécanique et même la biologie.

Pourtant, même si les échelles d'espace en jeu s'étalent sur une gamme de quelque huit ordres de grandeur, une certaine cohérence se dégage depuis peu dans les approches mises en œuvre pour décrire les différents phénomènes de corrosion, ce qui permet de dégager quelques principes directeurs et d'ordonner un peu la phénoménologie. Les approches *ab initio* et de dynamique moléculaire permettent désormais de modéliser les trois grands phénomènes à l'œuvre dans tout processus de corrosion : les phénomènes redox aux interfaces, les phénomènes de transport d'espèces chimiques, et les phénomènes de dissolution-précipitation. Nous pouvons espérer que les approches *ab initio* ou de dynamique moléculaire fourniront les paramètres cinétiques nécessaires aux modèles cinétiques ; nous pouvons espérer que les modèles de type Diffusion-Poisson permettront d'identifier les étapes limitantes du processus de corrosion, fondant ainsi sur des bases solides les modèles de cinétique hétérogène. Ce chaînage des modèles laisse entrevoir une unification des modèles par emboîtement des échelles d'espace en jeu.

Par ailleurs, les outils dont nous disposons pour l'étude de la corrosion progressent : nous disposons maintenant d'une panoplie d'outils expérimentaux, de caractérisation et de calcul qui permettent d'espérer mieux comprendre les phénomènes et traiter les couplages entre chimie, mécanique et transport.

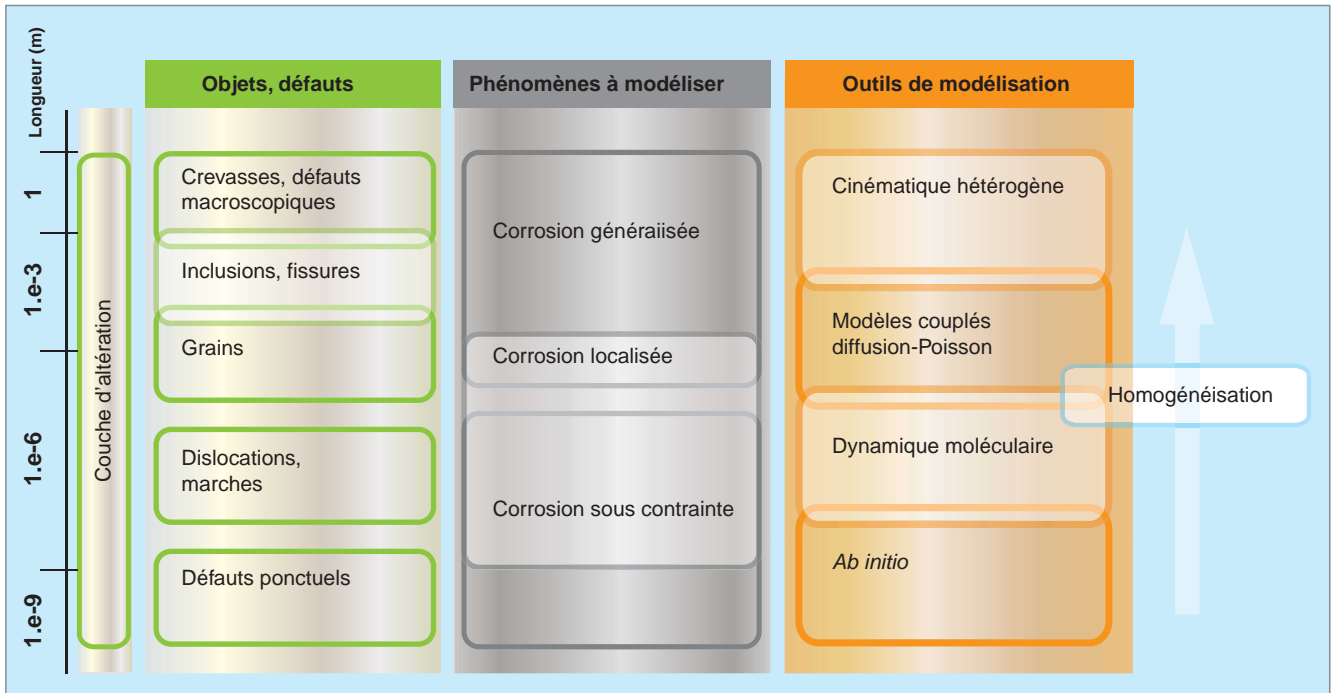


Fig. 197. La corrosion métallique : un ensemble multi-échelles de phénomènes, et les outils pour les aborder.

Nous faisons le pari que, dans quelques années, la prochaine édition de cette monographie pourra être structurée selon les différents phénomènes à l'œuvre lors de la corrosion, et non selon les matériaux et les domaines d'application.

Pour gagner ce pari, il faudra, au préalable, faire progresser une compréhension unifiée des mécanismes en jeu dans les phénomènes de corrosion et d'altération chimique des matériaux. Les conditions de cette compréhension sont aujourd'hui réunies, car les outils expérimentaux et théoriques existent. Tous les espoirs sont permis !

Bernard BONIN,
Direction scientifique

Glossaire – index

Acier inoxydable : alliage base fer contenant au moins 12 % de chrome. [31](#), [32](#), [36](#), [42](#), [43](#), [55](#), [57](#), [58](#), [78](#), [79](#), [103](#).

Actinides mineurs : noyaux lourds formés dans un réacteur par capture successive de **neutrons*** à partir des noyaux du combustible. Ces **isotopes*** sont principalement le neptunium (237), l'américium (241, 243) et le curium (243, 244, 245). [129](#), [135](#).

ALCYONE : code de calcul du comportement thermomécanique du crayon combustible. [22](#), [43](#).

Alliage : produit métallurgique résultant de l'incorporation à un métal de base d'un ou de plusieurs éléments métalliques ou non. [13](#), [14](#), [16](#), [17](#), [20](#), [21](#), [23](#), [24](#), [25](#), [26](#), [55](#), [57](#), [59](#), [63-68](#), [82](#), [87](#), [89](#), [92](#), [93](#), [95](#), [96](#).

Alliages 600 et 690 : alliages utilisés, entre autres, pour les tubes générateurs de vapeur des réacteurs à eau sous pression. [24-26](#), [36](#), [38](#), [40](#), [41](#), [47](#), [50](#), [55](#).

ALLIANCES : plate-forme numérique dédiée à la modélisation de performances et les calculs de sûreté dans le cadre du stockage des déchets nucléaires, codéveloppée par CEA-ANDRA-EDF (hydro, transport, chimie, mécanique ...), intégrant et couplant des codes existants (CEA et externes). [138](#), [139](#), [141](#), [142](#).

Allotropique : un solide est sous une forme allotropique, s'il a une structure cristalline thermodynamiquement stable dans certaines conditions de température et de pression. Une transformation allotropique est la transformation d'un solide d'une structure cristalline stable en une autre. [71](#).

Amorphe : se dit d'un solide dont la structure cristalline est désordonnée. [129](#), [130](#), [134](#), [143](#).

Analogie (naturel, archéologique) : matériaux naturels ou anciens (verre, métaux, ciments) dont l'étude peut apporter des informations sur leur comportement à long terme (à l'échelle du centenaire, voire du millénaire). [8](#), [110](#), [111](#), [115](#), [124](#), [128](#), [133](#), [137](#), [142](#), [144](#).

Anodique (réaction) : en corrosion, la réaction anodique est l'oxydation du matériau métallique qui se produit à l'anode. Elle est accompagnée d'une réaction de réduction (réaction cathodique) qui consomme les électrons produits par l'oxydation du matériau métallique et qui déroule à la cathode. [13](#), [16](#), [23](#), [24](#), [36](#), [40](#), [98](#), [99](#), [103](#), [110](#), [149](#).

ANDRA : Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs. [5](#), [9](#), [115](#), [124](#), [135](#), [144](#), [147](#).

ARCORR : dispositif expérimental développé au CEA pour l'étude de la corrosion en milieu argileux. [122](#), [123](#).

Assemblage : dans le cœur d'un réacteur à eau, les **crayons*** combustibles sont regroupés en faisceaux dotés d'une bonne rigidité et positionnés avec précision dans le cœur du réacteur. C'est l'ensemble de cette structure, regroupant une à quelques centaines de crayons et chargée d'un seul tenant dans le réacteur, qui est appelée « assemblage ». [14](#), [33](#), [52](#), [57](#), [71](#), [80](#), [84](#), [123](#), [131](#), [145](#).

Autoclave : équipement expérimental hermétique permettant de travailler en température et en pression. [15-18](#), [20-23](#), [37](#), [38](#), [39](#), [41](#), [53](#), [55](#), [122](#), [123](#).

Austénitique (structure) : une structure cristalline cubique à faces centrées rencontrée dans certains alliages métalliques, en particulier certains aciers. [36](#), [50-54](#), [77-81](#), [85](#), [86](#), [88](#), [91](#), [92](#), [93](#), [103](#).

Azéotrope : mélange de liquides qu'on ne peut séparer par distillation, car la température d'ébullition du mélange est indépendante de sa composition. [103](#).

AVT : « *All volatile Treatment* ». Traitement chimique du circuit secondaire d'un réacteur à eau pressurisée à base d'ammoniaque et d'hydrazine. [46](#).

Béton : matériau de structure des enceintes de confinement des réacteurs nucléaires, également utilisé pour le conditionnement des déchets nucléaires de faible et moyenne activités. [7](#), [10](#), [101](#), [107](#), [114-120](#), [138-141](#), [145](#), [147](#).

BHP : béton Haute Performance dont la résistance à la compression se situe entre 60 et 120 MPa, en raison d'une formulation particulière lui conférant une haute compacité ainsi qu'une faible porosité. [118](#).

Bio-corrosion : phénomène de corrosion déclenché ou accéléré par la présence de micro-organismes, comme les bactéries ou les champignons. [149](#).

Biofilm : film hétérogène constitué de micro-organismes vivants et de composés organiques qui se développe aux interfaces. [148](#), [149](#).

Bitume : matrice d'enrobage pour le conditionnement des déchets nucléaires de faible et moyenne activités à vie longue. [7](#), [101](#), [107](#), [111-114](#), [147](#), [150](#).

Boucle d'essai : dispositif expérimental dédié à des études spécifiques, en dynamique ou en recirculation (circuit fermé, purification, maintien des conditions). [19](#), [28](#), [66](#).

Caloporteur : liquide ou gaz utilisé pour assurer le transfert de la chaleur de la fission nucléaire à un échangeur de chaleur dans lequel de la vapeur est produite pour entraîner l'alternateur. Le liquide ou le gaz refroidi retourne ensuite au réacteur. [19](#), [61](#), [63](#), [64](#), [65](#), [68](#), [69](#), [71](#), [77](#), [86](#), [87](#), [90](#), [95](#).

CASA : modèle numérique thermo-hydrodynamique. [109](#).

CAST3M : code de simulation numérique dédié à la mécanique (matériau, structure, fluides). [114](#), [116](#), [119](#), [138](#), [141](#).

Cathodique (réaction) : voir **Anodique***.

CEM I : appellation des ciments de type Portland dans l'industrie cimentière et constitué uniquement de clinker (voir **Clinker***). [139](#), [140](#), [141](#), [145](#).

CEM V : appellation des ciments Portland avec ajouts de laitier de hauts fourneaux (résidus de la sidérurgie), de cendres volantes de centrales électriques (ou de pouzzolanes naturelles ou artificielles). [139](#), [140](#), [148](#).

CIRÈNE : boucle d'étude de la contamination du circuit primaire REP. [27](#), [28](#).

Circuit de refroidissement primaire : système en boucle fermée ou ensemble de boucles fermées qui permet d'extraire la chaleur

des éléments combustibles par circulation d'un fluide **caloporteur*** en contact direct avec ces éléments combustibles. **50**.

Clinker : constituant de base des ciments artificiels actuels résultant de la cuisson d'un mélange d'environ 80 % de calcaire et 20 % d'argile à 1 450 °C, qui est constitué de silicates et d'aluminates de calcium (combinaison de la chaux (CaO) avec de la silice (SiO₂), de l'alumine (Al₂O₃) et de l'oxyde de fer (Fe₂O₃). **139**.

COCHISE : code de corrosion développé pour le zirconium et ses alliages en milieu primaire REP. **21, 22, 33**.

Colis : ensemble constitué par un emballage de transport, d'entreposage ou de stockage, et par un contenu de matières radioactives bien défini. **101, 107, 109, 111-114, 121, 129, 134, 135, 138, 139, 142, 144, 145, 147, 149**.

COLONBO : voir p. 113.

Complexation : construction d'un édifice formé par un ion métallique central, auquel se lient d'autres ions, atomes ou molécules. La stabilité de l'édifice est gouvernée par la géométrie et les champs électriques des espèces en jeu. **14**.

CORCY : code décrivant la corrosion des alliages de zirconium. **19-24**.

CORELE : voir p. 27.

CORDOBA : voir p. 116.

Conditionnement (des déchets radioactifs) : ensemble des opérations successives à réaliser pour mettre le déchet sous une forme stable, sûre, et qui permette sa gestion ultérieure, qu'il s'agisse d'**entreposage***, de **transmutation*** ou de **stockage***. Ces opérations peuvent comprendre notamment le compactage, l'**enrobage***, la **vitrification*** et la mise en conteneur. **10, 101, 111, 112, 114, 120, 129, 135, 138, 139, 146**.

Confinement : capacité physique et / ou chimique à maintenir les éléments radioactifs et / ou toxiques à un endroit ou dans un objet donné (limitation de la dispersion, du relâchement). **7, 11, 71, 98, 101, 111, 114, 115, 121-123, 129, 133, 135-138, 142-145, 147**.

Contamination (radioactive) : présence indésirable d'une substance radioactive au contact d'une surface ou à l'intérieur d'un milieu. **9, 11, 14, 17, 27, 28, 29, 77, 79, 80, 82, 83, 93, 96, 98, 148**.

Conteneur : enveloppe (métallique, béton ...) extérieure d'un colis de déchets. **10, 82, 101, 107, 109, 111, 112, 114, 121, 124, 128, 134, 135, 138, 142**.

CORAIL : boucle d'étude de la corrosion du zirconium et de ses alliages. **15, 19**.

Corrosion généralisée : corrosion progressant sur l'ensemble de la surface d'un matériau. **9, 11, 13, 23, 26, 28, 33, 35, 77, 79, 80, 82, 83, 97**.

Corrosion intergranulaire : corrosion située aux joints de grains d'un matériau cristallin ou à leur voisinage immédiat. C'est un cas particulier de la **corrosion localisée***. **9, 78, 103-105**.

Corrosion localisée : corrosion se concentrant préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un matériau. Elle peut apparaître sous formes de fissures, de piqûres ou de sillons. **11, 30, 34, 83, 149, 152**.

Corrosion par piqûre : **corrosion localisée*** se traduisant par l'apparition de cavités progressant dans le matériau à partir de la surface. **35**.

Corrosion sous contrainte : fissuration due à un processus impliquant l'action conjuguée de la corrosion et d'une déformation du matériau, sous l'effet de contraintes mécaniques appliquées ou résiduelles. **9, 11, 35-37, 39-56, 77, 78, 83, 152**.

Corrosion uniforme : corrosion généralisée progressant à la même vitesse (uniformément) sur l'ensemble de la surface d'un matériau. **13, 14, 16, 21, 24, 27, 32, 121**.

Couche passive (ou de passivation) : barrière chimique capable de passer une surface, c'est-à-dire de retarder voire d'empêcher la corrosion de la matière sous-jacente. **13, 14, 24, 26, 35, 57, 103**.

Couplage galvanique : contact électrique entre deux matériaux différents. **46, 104**.

Crayon : tube de faible diamètre, fermé à ses deux extrémités, constituant du cœur d'un réacteur nucléaire, quand il contient une matière fissile, fertile ou absorbante. Lorsqu'il contient de la matière fissile, le crayon est un **élément combustible***. **14, 20-23, 43, 57**.

Cuve : récipient contenant le cœur d'un réacteur et son fluide caloporteur. **27, 45, 47, 52, 95**.

Cycle du combustible : ensemble des étapes suivies par le combustible nucléaire. Le cycle comprend l'extraction du minerai, la concentration de la matière fissile, l'**enrichissement**, la fabrication des éléments combustibles, leur utilisation dans le réacteur, leur traitement, l'éventuel recyclage des atomes lourds ainsi récupérés et le conditionnement et le stockage des déchets **radioactifs**. **101, 103, 121, 147**.

CYRANO : code de calcul d'EDF du comportement thermomécanique du crayon combustible. **21, 22**.

Défaut ponctuel : défaut localisé en un point d'un réseau cristallin, résultant soit d'un atome manquant (**lacune***), soit d'un atome supplémentaire situé entre les positions atomiques normales (**interstitiel***), soit d'un atome étranger substitué à un des atomes du réseau. Une paire de Frenkel est produite par le déplacement d'un atome hors de son site dans le cristal, créant ainsi une lacune et un interstitiel.

DIFFUZON : voir p. 140.

Dislocation : défaut affectant l'arrangement des atomes dans un solide cristallin. On distingue les dislocations associées à l'insertion d'un demi-plan d'atomes dans le cristal (dislocations coin) et celles associées à la coupure du cristal selon un demi-plan et au déplacement des atomes du cristal, parallèlement au bord de ce demi-plan (dislocations vis). **52, 152**.

Dpa : nombre de Déplacements Par Atome induits dans un matériau sous irradiation. Cette unité est bien adaptée pour quantifier les irradiations dans les métaux. **53, 54, 83, 84**.

DRX : Diffraction de rayons X. **15, 127**.

Dudgeonner : refouler le métal d'une pièce tubulaire emmanchée dans un support, afin d'en augmenter le diamètre extérieur et de la solidariser avec son support. Exemple : les tubes en U qui forment le faisceau tubulaire des générateurs de vapeur des REP sont dudgeonnés dans une plaque tubulaire. **45**.

Écrouissage : Opération consistant à frapper, laminier ou étirer un métal à une température inférieure à sa température de recuit. L'écrouissage augmente, en général, la résistance à la déformation du métal. **24, 44, 48, 51, 52**.

Enrobage (matrice d') : matrice organique ou minérale (verre, bitume, liant hydraulique, céramique) ayant pour fonction l'immobilisation du déchet pour éviter sa dispersion, et / ou le confinement des radionucléides à long terme. **111**.

Entreposage (de matières ou de déchets radioactifs) : opération consistant à placer ces substances à titre temporaire dans une installation spécialement aménagée à cet effet, en surface ou en faible profondeur, dans l'attente de les récupérer. Ce terme désigne aussi

l'installation dans laquelle les déchets sont placés, avec le projet de les reprendre ultérieurement (voir aussi **Stockage***). **10, 101, 107, 109, 117, 151.**

EKINOX : voir p. 108.

Eutectique : la température de fusion d'un mélange binaire dépend des proportions du mélange. Elle peut être notablement inférieure à la température des deux composants purs, et atteint sa valeur minimale pour une composition dite « eutectique ». **77, 86, 88, 90, 91.**

Facteur d'intensité de contrainte : grandeur caractérisant la sollicitation mécanique au fond d'une fissure dans un matériau sous contrainte. La fissure se propage si le facteur d'intensité de contrainte dépasse une valeur seuil, caractéristique du matériau. **35, 39, 44, 46, 48.**

Ferritique : désigne une phase métallique cristallisée dans le système cubique centré (par analogie avec la ferrite constituée de fer pur). **36, 77-79, 81, 85, 87, 88, 93.**

Fluage : déformation progressive d'un solide sous l'effet d'un champ de contraintes appliqué pendant des durées longues. Le fluage peut être activé par la chaleur (on parle alors de « fluage thermique ») et / ou par l'irradiation. Pour certains matériaux, comme les bétons, le fluage peut se décomposer en fluage de dessiccation et fluage propre. **43, 52-55, 63-65, 78, 119.**

Fluence : nombre total de neutrons reçu par unité de surface, lors d'une irradiation. **30, 53.**

FoCa7 : argile de Fourges Cahaisne de type smectite calcique constituée majoritairement d'un interstratifié kaolinite-beidellite et de minéraux annexes (quartz, kaolinite, goethite, calcite). Cette argile est envisagée comme matériau de scellement ou de barrière ouvragée dans les installations de stockage des déchets radioactifs. **121, 122.**

Fretting : usure d'un matériau sous l'action conjuguée du frottement (sous faible débattement vibratoire) et de la corrosion (le terme est employé plus particulièrement dans le cas de l'usure de la gaine d'un crayon combustible au point de contact avec la grille de maintien dans l'assemblage). **59.**

Fumées de silice : constituées de particules (diamètre moyen de l'ordre de 0,1 µm) environ 100 fois plus petites que les grains de ciment, elles présentent des propriétés pouzzolaniques, en raison de leur forte teneur en silice amorphe, et permettent également de compléter la granulométrie des ciments dans le domaine des grains ultra-fins.

Gaine : enveloppe entourant la matière combustible, destinée à assurer son isolation et sa tenue mécanique dans le cœur du réacteur. **9, 11, 14, 15, 17, 19-23, 33, 43, 44, 50, 57-59, 68-70, 79-81, 83-86, 94.**

Generation IV : nom courant pour désigner une collaboration internationale (*Generation IV International Forum*) visant à développer des systèmes nucléaires de quatrième génération. **61, 71.**

GRAAL : modèle d'altération des verres nucléaires. **131, 132, 134, 135, 145.**

Graphite : voir p. 71.

Hastelloy : série d'alliages de nickel utilisés à haute température. **61, 71.**

Hélium : voir p. 63.

Illite : minéral argileux de formule $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$. **127, 128.**

Impédancemétrie : technique de mesure des caractéristiques électriques (résistance et capacité – impédance électrique) d'un système et de leurs variations. **23.**

Interaction pastille-gaine : voir p. 43.

Internes : forme abrégée qui désigne les équipements internes de cuve de réacteur. **11, 50, 52, 53, 133.**

Interstitiel (voir **Défaut ponctuel***).

Irradiation : exposition d'un organisme vivant ou d'une substance matérielle à un rayonnement. **7, 15, 20-23, 30-33, 43, 52-55, 68, 74, 82, 84-86, 93, 97, 112, 129, 138.**

JACOB : voir p. 113.

Lacune (voir **Défaut ponctuel***).

Lépidocrocite : minéral qui correspond au polymorphe γ de $FeO(OH)$. **110, 116.**

Lixiviation : mise en contact d'un corps solide avec un liquide, avec l'idée d'en extraire certains éléments. Par extension, on parle de « lixiviation » pour toute expérience portant sur l'altération d'un solide dans un liquide. **112-114, 124, 139-142.**

Loi de comportement : relation empirique ou semi empirique entre une propriété (d'un matériau, par exemple) et un paramètre intrinsèque au matériau (composition chimique, microstructure...) ou extrinsèque (lié au milieu, aux conditions d'essais : T °C, P).

Magnétite : minéral ferrimagnétique de la famille des oxydes. Elle cristallise dans le système cubique et fait partie du groupe des spinelles. Sa formule chimique est Fe_3O_4 . **30, 88, 89, 108, 109, 116, 126-128, 134.**

Martensitique (structure) : structure cristalline cubique centrée rencontrée dans certains alliages métalliques, en particulier certains aciers. **57, 85-88, 91-93.**

MAVL : se dit des déchets de Moyenne Activité et à Vie Longue.

MEB : Microscope électronique à balayage. **23, 24, 65, 66, 70, 92, 93, 121, 122, 125, 128, 134.**

MET : microscope électronique à transmission. **17, 24, 25, 109.**

METEOR : code de calcul CEA du comportement thermomécanique du crayon combustible. **21, 43.**

Microstructure : appliqué au combustible nucléaire ou à un matériau, ce terme désigne la forme, la taille et l'agencement de ses composants (grains d'un matériau polycristallin ; minéraux) et de ses vides (porosité, lacunes...). **52.**

MOX : Combustible nucléaire à base d'un mélange d'oxydes d'uranium (naturel ou appauvri) et de plutonium. **29.**

OSCAR : code basé sur une description phénoménologique de la contamination d'un circuit primaire REP. **29.**

PACTOLE : code utilisé pour décrire et prédire la contamination d'un circuit primaire REP. **26-29.**

Passivation : réduction de la vitesse de corrosion d'un métal, dans un environnement donné, due à la formation d'une fine couche de produits de corrosion (**couche passive*** ou de passivation). Une passivation incomplète peut conduire à une corrosion localisée. **13, 14, 35, 57, 59, 69, 105, 115.**

Pastille (de combustible) : petit cylindre de céramique à base d'uranium, de plutonium ou d'autres actinides servant de combustible nucléaire et empilé dans une **gaine*** pour constituer un crayon. **43.**

PHREEQC : code de calcul permettant la description couplée des équilibres géochimiques de sorption et de dissolution-précipitation. **29.**

Polarisation : en corrosion, imposition d'un potentiel différent du potentiel de corrosion libre. **23, 31, 32, 33, 98, 99.**

Potentiel (de corrosion) : différence de potentiel mesurée entre un matériau métallique (électrode de travail) et une électrode de référence en contact avec le même électrolyte. Le potentiel de corrosion libre est mesuré en l'absence de courant électrique global (externe) entrant ou sortant de la surface métallique. **149.**

Produits de fission : nucléides produits soit directement par la fission nucléaire, soit indirectement par la désintégration des fragments de la fission. **95.**

PUREX : Procédé **hydrométallurgique*** de traitement du combustible usé, actuellement mis en œuvre industriellement pour extraire de ce dernier l'uranium et le plutonium encore valorisables au plan énergétique. Le procédé sépare ces deux éléments des actinides mineurs et produits de fission, considérés comme des déchets. **103.**

Pyrochimie : chimie à haute température (plusieurs centaines de °C). La pyrochimie ne fait pas intervenir d'eau ni de molécules organiques, mais des métaux liquides et des sels fondus. **99.**

Radiolyse : dissociation de molécules par des rayonnements ionisants. **53.**

RAMAN (spectrométrie) : le spectre lumineux diffusé par une substance illuminée par un rayonnement monochromatique infrarouge comporte des raies provenant du couplage entre le rayonnement émis et les vibrations et rotations des molécules traversées (effet Raman). L'analyse de ces raies renseigne sur les molécules en présence. **15, 17, 32, 111, 115, 126-128.**

RBS : « *Rutherford Back Scattering* ». Cette technique d'analyse consiste à analyser la rétrodiffusion de particules *alpha* envoyées sur un échantillon. Elle permet d'accéder à la composition locale de l'échantillon au voisinage de sa surface. **25, 108.**

Recyclage : réutilisation en réacteur de matières nucléaires issues du **traitement*** du combustible usé. **61, 101.**

R7T7 : type de verre borosilicaté, destiné au confinement des déchets issus du traitement des combustibles usés, et dénommé d'après le nom des ateliers R7 et T7 de l'usine de La Hague dans laquelle il est produit. **129.**

RIFF : réaction à l'interface fissile-fertile. **84, 85.**

RIS : trigramme pour système d'injection de sécurité. **50.**

ROG : réaction oxyde-gaine : type de corrosion interne observée dans les aiguilles de combustible du réacteur rapide à caloporteur sodium. **84.**

RNR : réacteur à neutrons rapides. **77, 83, 86.**

RNR-G : réacteur à neutrons rapides refroidi au gaz. **61.**

RNR-Na : réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium. **61.**

RRA : trigramme pour système de refroidissement du réacteur à l'arrêt. **50.**

Sensibilisé : se dit d'un acier ou d'un alliage ayant des précipités de carbure de chrome aux joints de grain. Le matériau est alors sensible au phénomène de corrosion intergranulaire. **36.**

Sidérite (La) **sidérite** [ou **sidérose**] : carbonate de fer (II), de formule brute FeCO_3 , cristallisant dans le système cristallin trigonal à réseau rhomboédrique. **122, 124, 126-128, 134.**

Simulation : ensemble de méthodes consistant à reproduire ou prévoir par le calcul le fonctionnement de systèmes complexes, en particulier dans les différents secteurs de la recherche et du développement nucléaires. Après validation, ces méthodes peuvent être utilisées pour la conception de nouveaux systèmes. **8, 21, 22, 27, 28, 29, 30, 69, 70, 80, 83, 89, 90, 101, 114, 119, 120, 123, 134, 135, 140, 141.**

Smectite : minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de la famille des phyllosilicates. **127, 128, 133, 142, 143-145.**

Sorbé : voir **Sorption***

Sorption : fixation faible et réversible d'un atome ou d'une molécule sur une surface solide. **14, 134.**

Spectrométrie : mesure et interprétation de spectres de quantité liées à la constitution physique ou chimique d'un corps ou à l'analyse d'une onde. Par exemple, la spectrométrie de masse est fondée sur la séparation des atomes ou des molécules d'un corps en fonction de leur masse. **25, 28, 29, 115, 121.**

Stockage (de déchets radioactifs) : opération consistant à placer ces substances dans une installation spécialement aménagée pour les conserver de façon potentiellement définitive. Ce terme désigne aussi l'installation dans laquelle les déchets sont placés, sans projet de reprise ultérieure. La reprise serait néanmoins possible dans le cas d'un stockage réversible (voir aussi **Entreposage***). Le stockage en couche géologique profonde de déchets radioactifs est le stockage de ces substances dans une installation souterraine spécialement aménagée à cet effet. **7, 10, 101, 112, 129, 147.**

Synchrotron (rayonnement) : toute particule chargée subissant une accélération émet un rayonnement électromagnétique. Cette propriété est exploitée pour produire des faisceaux de rayons X intenses dans des accélérateurs de particules dédiés, comme, par exemple, les synchrotrons ESRF ou Soleil. Le rayonnement synchrotron est utilisé pour sonder la structure de la matière à l'échelle atomique. **111, 127.**

Taux de combustion : au sens propre, il correspond au pourcentage d'atomes lourds (uranium et plutonium) ayant subi la **fission*** pendant une période donnée. Couramment utilisé pour évaluer la quantité d'énergie thermique par unité de masse de matière **fissile*** obtenue en réacteur entre le chargement et le déchargement du combustible, il s'exprime en mégawatts-jour par tonne (MW.j/t). Le **taux de combustion de rejet** est le taux auquel l'assemblage combustible, après plusieurs cycles d'irradiation, doit être définitivement déchargé (voir « **Burn-up*** » et « **Combustion massive*** »). **20, 29, 83-86.**

THERMODY : outil de calcul dédié à la thermodynamique des milieux aqueux à haute température. **29.**

Thermogravimétrie : technique de chimie analytique dans laquelle le changement de poids d'un échantillon est mesuré en fonction de la température et du temps. **23.**

Traitement (du combustible usé) : opération consistant à séparer, dans le combustible usé, les matières valorisables du reste, qui est alors considéré comme un déchet et reçoit un conditionnement approprié. **103.**

Transpassif (domaine) : domaine de potentiel où la couche passive d'un alliage passivable n'est plus stable, caractérisé par une forte augmentation du courant de corrosion, en l'absence de corrosion par piqûres. **103.**

Tribocorrosion : corrosion-usure. **57.**

Verre : matrice de confinement utilisée pour le conditionnement des déchets nucléaires de haute activité. **129.**

XPS : *X ray Photoelectron Spectroscopy*. L'énergie des photoélectrons émis par un échantillon de matière bombardé par des rayons X renseigne sur les espèces chimiques présentes au voisinage sur la surface de l'échantillon. **24, 70.**

Zircaloy : alliage de zirconium et d'un ou plusieurs autres métaux (étain, fer, chrome, nickel) qui est particulièrement résistant du point de vue mécanique et chimique. Il est utilisé pour les gaines de combustible de réacteurs à eau. **15-23, 33, 43, 44, 56, 57.**

Table des matières

Préface	5
Introduction	
Introduction	7
Contexte, enjeux et objectifs	7
Qu'est-ce que la corrosion ? Quelques définitions	7
Une science complexe	8
La corrosion dans le domaine nucléaire	9
La corrosion dans les réacteurs à eau : phénoménologie, mécanismes, remèdes	11
La corrosion uniforme	13
Les mécanismes de la corrosion uniforme	13
La corrosion uniforme des gaines de combustibles	14
Mesures <i>in situ</i> de la vitesse de corrosion généralisée par des techniques électrochimiques	23
La corrosion uniforme des alliages de nickel : caractérisation de la couche passive et mécanismes de croissance	24
Le code PACTOLE, un outil intégrateur	26
L'influence de la chimie de l'eau sur la corrosion et la contamination	29
L'effet de la radiolyse sur la corrosion uniforme	30
La corrosion sous contrainte	35
La fissuration par corrosion sous contrainte : généralités	35
Encart sur l'effet Coriou	37
Les moyens d'essais pour l'étude de la corrosion sous contrainte	37
Les techniques expérimentales	40
La corrosion interne des gaines de Zircaloy : effet de l'iode	43
La corrosion sous contrainte des alliages de nickel : influence de l'hydrogène	44
La corrosion sous contrainte des aciers inoxydables	50
La corrosion usure	
Un phénomène couplé	57
Une recherche liée à l'allongement de la durée de vie du parc électronucléaire français	57
La corrosion dans les réacteurs du futur	61
La corrosion dans les réacteurs à gaz	63
La corrosion par les impuretés de l'hélium	63
La tenue à l'oxydation du carbure de silicium	68
La corrosion du graphite et des composites Carbone-Carbone	71
La corrosion des matériaux dans les réacteurs à métaux liquides	77
La corrosion dans les réacteurs rapides à sodium	77
La corrosion dans les réacteurs au plomb ou alliages de plomb	86

La corrosion dans les réacteurs à sels fondus	95
La corrosion des alliages de nickel de type Hastelloy N par les fluorures fondus	95
Le transfert de masse dans les systèmes fluorures anisothermes	96
La fragilisation par le tellure	97
Étude électrochimique de la corrosion de métaux purs dans les fluorures fondus	98
La corrosion et l'altération des matériaux dans l'aval du cycle	101
La corrosion en milieu nitrique concentré	103
La tenue des matériaux en milieu nitrique	103
Le mécanisme auto catalytique de réduction de l'acide nitrique	104
La corrosion en milieu aqueux insaturé	107
La corrosion métallique en milieu insaturé. Application à l'entreposage des colis de déchets	107
L'altération des bitumes	111
Le comportement du béton armé et la corrosion des armatures	114
Le comportement du béton en environnement thermique sévère	117
La corrosion en milieu aqueux saturé	121
La corrosion des métaux en milieu argileux, application aux conteneurs des colis de stockage. Faut-il craindre un dégagement gazeux ?	121
Le comportement à long terme des verres, altération par l'eau ; application au stockage des déchets nucléaires	129
L'altération des céramiques	135
La durabilité des bétons « sous eau »	138
La transformation des argiles de barrière ouvragée	142
La biodégradation des matériaux	147
Micro-organismes et déchets nucléaires	147
Biodégradation des matériaux d'enrobage : le bitume	147
Biodégradation des matériaux d'enrobage : les liants hydrauliques	147
Bio-corrosion des matériaux de colisage : les aciers	149
Conclusion	151
Conclusion générale	151
Glossaire-index	153

Ont collaboré à cet ouvrage :

Damien Féron, Cécile Richet
(Responsables de thème)
Frédéric Angeli,
Fabienne Audubert,
M. Balat-Puichelin,
Fanny Balbaud,
Benoît Bary,
Christian Bataillon,
Nathalie Bertrand,
Bernard Bonin,
Jean-Philippe Bossis,
Vincent Bouineau,
Frédéric Bouyer,
Céline Cabet,
Jacques Chêne,
Guillaume de Combarieu,
Catherine Corbel,
Jean-Louis Courouau,
Nicolas Dacheux,
Philippe Deloffre,
Xavier Deschanel,
Clara Desgranges,
Philippe Dubuisson,
Stéphanie Fabre,
Damien Féron,
Catherine Fillet,
Lionel Fournier,
Pierre Frugier,
Christophe Gallé,
Grégory Geneste,
Stéphane Gin,
Joël Godlewski,
Nicole Godon,
Catherine Guerre,
Emmanuel Herms,
Valérie L'Hostis,
Anne Jestin,
Michel Jullien,
Pierre Laghoutaris,
Jean-Éric Lartigue,

Christian Latgé,
Patrick Le Bescop,
Marie Libert,
A. Maître,
Loïc Marchetti,
Laurent Maréchal,
Laure Martinelli,
Yves Minet,
Frédéric Nguyen,
Dominique Pêcheur,
Michel Pelletier,
Stéphane Perrin,
Hugues Peycelon,
Christian Phalippou, Stéphane Poyet,
Olivier Raquet, Cécile Richet, Jean-
Charles Robin, Fabien Rouillard, Gérard
Santarini, Michel Schlegel,
Anne Terlain,
Pascal Thouvenot,
Marc Tupin,
Aurélié Verney-Carron,
Dominique You,

... et, bien sûr, l'ensemble des membres
du Comité éditorial des monographies
DEN :

Bernard Bonin (Rédacteur en chef),
Alain Vallée (Centre CEA de Saclay),
Martine Dozol (Centre CEA de
Cadarache),
Michaël Lecomte (Centre CEA de Valhro),
Bernard Bouquin (Direction de la
Communication), Michel Beauvy,
Georges Berthoud, Mireille Defranceschi,
Gérard Ducros, Yannick Guérin,
Yves Limoge, Charles Madic †,
Gérard Santarini, Jean-Marie Seiler,
Pierre Sollogoub, Étienne Vernaz.