

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'environne.

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 défaillants 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 RICHET,

Département de physico-chimie

Bernard BONIN,

Direction scientifique