

La chimie de la corrosion

Afin de maintenir sa compétitivité économique tout en répondant à des exigences de sûreté renforcées, l'industrie du nucléaire travaille sur l'amélioration et sur l'optimisation des performances et de la durabilité de ses installations. **La limitation et la maîtrise des phénomènes de corrosion représentent un enjeu crucial.**



Mise en place d'échantillons de corrosion sous contrainte dans l'installation Vénus située sur le Centre de Saclay.

Selon l'IUPAC, la corrosion est une réaction interfaciale irréversible entre un matériau et son environnement qui conduit à la dégradation du matériau. Cette réaction possède une cinétique qui est souvent l'objet principal des études réalisées dans le domaine. L'aspect multi-physique, multi-échelle et fortement couplé de la « science de la corrosion » se décline en de nombreuses disciplines. 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**.

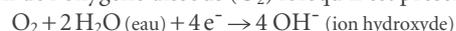
Qu'il s'agisse d'**alliages** métalliques, de bétons, de verres..., les matériaux utilisés dans l'industrie nucléaire s'altèrent plus ou moins rapidement au contact du ou des milieux dans lesquels ils se trouvent et en fonction du type et de l'intensité des sollicitations. L'environnement physico-chimique détermine les modalités du processus de corrosion. Les sollicitations associées peuvent être des précurseurs, des catalyseurs ou des amplificateurs de l'endommagement d'un matériau et mener à des propriétés dégradées, à des pertes de tenue ou d'intégrité du composant, de la structure ou des ouvrages. Les systèmes étudiés au CEA 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

susceptibles de conduire à des phénoménologies simultanées, chaînées ou fortement couplées (multi-physique), parfois extrêmes (haute température, haute pression, irradiations, concentration chimique, contraintes mécaniques) ; 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 comme la notion de longue durée – jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années dans le cas, par exemple, du **stockage géologique de déchets radioactifs** – qui imposent des approches robustes, fiables et prédictives.

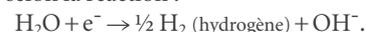
Trois exemples portant sur des matériaux différents illustrent les problématiques liées aux phénomènes de corrosion et donnent un aperçu des développements effectués pour les maîtriser. Ils permettent ainsi d'avoir une vue sur des cinétiques chimiques hétérogènes très variées qui sont traitées au CEA.

Le comportement des matériaux métalliques

En milieu aqueux, comme dans les réacteurs à eau, la corrosion des matériaux métalliques (M) est de nature électrochimique, c'est-à-dire que la réaction met en œuvre un certain nombre x d'électrons (e^-). Elle se traduit par l'existence d'au moins une réaction d'**oxydation** du métal : $(M^{x+}, xe^-) \rightarrow (M^{x+}) + x(e^-)$. Cette réaction est nécessairement couplée à au moins une réaction de **réduction**, qui correspond à la réduction de l'oxygène dissous (O_2) 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 soit uniformément sur toute la surface considérée, soit de façon plus hétérogène. Il est alors classique de séparer les phénomènes de corrosion en deux groupes : la **corrosion généralisée** et la **corrosion localisée**.

Dans les **réacteurs à eau sous pression (REP)**, la corrosion généralisée est rencontrée sur le **gainage des éléments combustibles**. Les études dans ce domaine ont pour but d'évaluer le comportement des alliages de zirconium utilisés dans des conditions de fonctionnement de plus en plus exigeantes et de contribuer au développement de nouveaux alliages plus résistants. Un autre cas important de corrosion généralisée est celui des matériaux tels que les alliages de nickel employés dans les réacteurs, et plus spécifiquement pour les tubes des générateurs de vapeur. Ici, le problème industriel n'est pas vraiment l'endommagement du matériau engendré par la corrosion,

mais plutôt le relâchement et le transport de produits de corrosion, vecteurs de contamination radioactive. Le principal phénomène de corrosion localisée rencontré dans les réacteurs est la *corrosion sous contrainte* 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, le développement de *modèles* capables de prévoir l'amorçage et la propagation des fissures est un objectif, en vue d'une optimisation des fréquences des contrôles et des remplacements éventuels. De nombreux mécanismes sont proposés dans la littérature pour rendre compte de la corrosion sous contrainte des alliages de nickel (en particulier l'alliage 600) en *milieu primaire* des REP. Afin de discriminer parmi ces mécanismes, des expérimentations ciblées sont réalisées. Elles ont pour but d'acquérir des données manquantes, notamment en ce qui concerne le rôle de l'oxygène et de l'hydrogène, et de valider les étapes des modèles. Certaines des expérimentations ont été menées sur des matériaux à *microstructure* modèle. Enfin, des *isotopes* de l'oxygène et de l'hydrogène ont été mis en œuvre afin de mieux comprendre le rôle des espèces hydrogénées et oxygénées. À l'issue des expériences ciblées, 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 non). Un exemple de ces caractérisations est proposé sur la figure 1.

La dégradation des bétons armés

Le béton armé 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 (conteneurs et *colis* cimentés) et la conception d'ouvrages pour la gestion à long terme de ces déchets. Ces structures en béton armé devront assurer non seulement un rôle dans la tenue mécanique mais aussi un rôle de *barrière* physico-chimique pour le confinement des *radionucléides* (stockage géologique). Cela impose des bétons capables de conserver leur intégrité sur de longues échelles de temps, et donc d'étudier ce type de matériau pour mieux prévoir sa dégradation et s'en prémunir.

Le béton est caractérisé par un *pH* très *alcalin* (de l'ordre de 13). En conditions atmosphériques, le principal vecteur de dégradation du béton armé est lié au phénomène de carbonatation. Le dioxyde de carbone (CO₂) de l'air se dissout dans la solution interstitielle alcaline du béton suivant la réaction :



Cette réaction entraîne une évolution physico-chimique du béton, *via* la *précipitation* de carbonates de calcium à partir de la portlandite (principalement) constitutive du matériau, selon l'équation bilan :



Afin de simuler ce phénomène, le modèle de carbonatation atmosphérique considère que le béton est composé de trois phases – solide (hydrates du ciment), liquide (eau interstitielle), gazeuse (CO₂) –, aux interfaces desquelles se produisent des

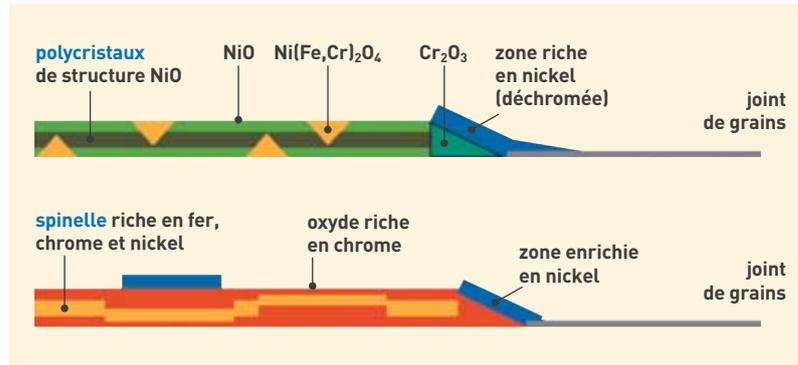


Figure 1. Représentation schématique des oxydes contenus dans une fissure de corrosion sous contrainte formée dans une éprouvette en alliage de nickel [alliage 600 constitué d'environ 14 à 17% de chrome (Cr), 6 à 10% de fer (Fe) et de plus de 72% de nickel (Ni)] exposée au milieu primaire d'un REP. En haut, cas d'une fissure active d'un *joint de grains* ; en bas, cas d'une fissure secondaire passive.

réactions chimiques de dissolution, de précipitation, de condensation et d'évaporation, associées à des phénomènes de transport (eau, CO₂) et d'évolution de la microstructure (colmatage de la porosité). 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* (pH au voisinage de 9). Les conséquences de cette corrosion des armatures sont de deux ordres pour l'ouvrage en béton armé. D'une part, la formation d'une couche d'oxydes plus volumineuse que l'acier initial sera susceptible de provoquer une fissuration, 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.

Pour l'étude et la modélisation sur le long terme des interactions entre les matériaux CIMENTaires et METALliques (programme CIMETAL) en conditions atmosphériques et de leur impact sur la tenue mécanique du matériau, une démarche de type



Étude de la réactivité des bétons vis-à-vis du CO₂ gazeux : réalisation d'un essai de carbonatation accélérée.

micro-macro a été adoptée. L'ensemble de ces travaux doit, *in fine*, mener 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.

L'altération des verres

Depuis près de vingt ans, la France traite et recycle les combustibles usés des REP et vitrifie les produits de fission et les actinides mineurs (verre R7T7 principalement). Le verre a été retenu pour conditionner les déchets de haute activité et à vie longue, en raison de sa résistance aux agressions chimiques, de sa faculté d'incorporer dans sa structure une large variété d'éléments chimiques et de sa relative facilité de mise en œuvre industrielle. Il est cependant reconnu que l'eau présente dans les argiles du stockage géologique sera capable d'altérer le verre et de libérer une fraction des radionucléides qu'il contient. Toute la question est de savoir à quelle vitesse a lieu la dégradation, et donc quels en sont les mécanismes.

En présence d'eau, le verre de type 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. Ces réactions s'articulent en quatre processus, à l'œuvre simultanément, et susceptibles d'être décrits cinétiquement (figure 2). Ces processus, mis en équation dans le modèle GRAAL⁽¹⁾, constituent le socle pour décrire les différents régimes de vitesse d'altération des verres nucléaires en conditions de stockage géologique.

(1) Voir à ce sujet Clefs CEA N° 59, *Le comportement à long terme des verres pour le confinement des déchets*, Été 2010, p. 22-23.



P.-F. Grosjean/CEA

Élaboration par fusion d'un verre de confinement de déchets en vue d'étudier son comportement à long terme.

Vers une harmonisation des différentes approches

L'impression générale est qu'en matière de corrosion chaque cas est particulier, la corrosion ressemblant à une mosaïque de phénomènes indépendants. Or, il est indispensable que les aspects multi-physiques et multi-échelles des phénomènes de corrosion que les physico-chimistes décrivent soient couplés pour comprendre les processus globaux et les modéliser. Même si les échelles d'espace et de temps s'étalent sur plusieurs ordres de grandeur, les outils, qu'ils soient analytiques ou de simulation, progressent et devraient conduire à l'avenir à la mise en cohérence des approches pour prédire les phénomènes et leur impact sur la durabilité des matériaux.

➤ Damien Féron¹, Christophe Gallé^{2,1} et Stéphane Gin³

¹Département de physico-chimie

²Département des matériaux pour le nucléaire (depuis février 2011)
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Saclay

³Département d'études du traitement et du conditionnement des déchets
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Marcoule

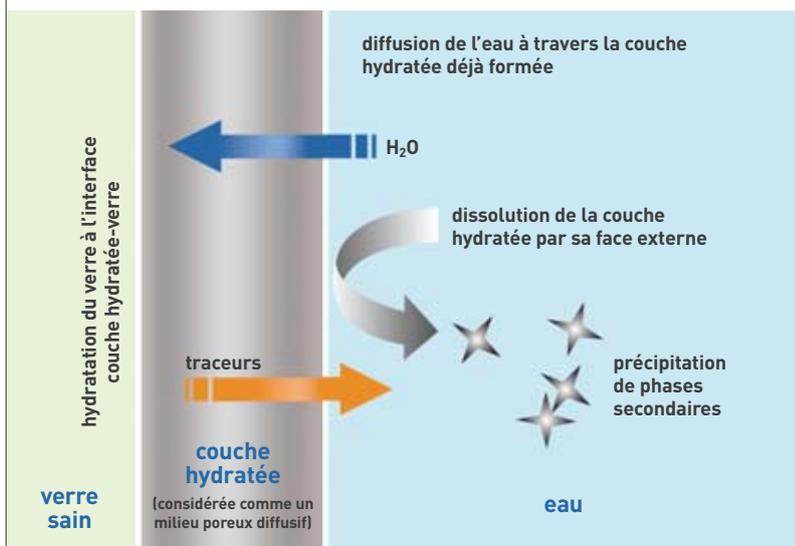


Figure 2.

Représentation des quatre processus simultanément en jeu lors de l'altération du verre. 1. Le verre d'oxydes se transforme en une «phase» de type oxo-hydroxydes, amorphe, poreuse et hydratée. 2. Le transport de l'eau par diffusion jusqu'à l'interface réactionnelle à travers la couche hydratée déjà formée limite la réaction d'hydratation du verre. La couche hydratée joue donc un rôle passivant. 3. Cette couche se dissout sur sa face externe, avec une cinétique qui dépend des conditions de renouvellement de la solution au voisinage du verre. 4. Des phases secondaires précipitent en consommant des éléments formateurs de la couche d'hydroxydes. La mesure de la vitesse d'altération du verre se fait en analysant l'évolution de la concentration en solution des éléments traceurs (bore, sodium) libérés par le verre.

POUR EN SAVOIR PLUS

«La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire», Monographie de la Direction de l'énergie nucléaire du CEA, Éditions du Moniteur (2010).