

Prédire la corrosion des conteneurs de stockage

Jean-Marie Gras

- Résumé** La fonction principale du conteneur de déchets de haute activité et à vie longue (HAVL) dans un stockage est d'assurer un confinement complet des déchets pendant un à plusieurs millénaires. Les aciers non ou faiblement alliés sont envisagés par l'Andra comme matériau de conteneur. Ces aciers sont tolérants vis-à-vis de la chimie des eaux et présentent une bonne capacité de démonstration des performances requises en tenue à la corrosion. Pour améliorer la crédibilité scientifique de la prévision à long terme et accroître la robustesse de la démonstration, il est nécessaire d'approfondir notre compréhension des mécanismes de la corrosion du conteneur couplée avec son champ proche.
- Mots-clés** **Stockage, conteneur, acier au carbone, corrosion à long terme.**
- Abstract** **Material chemistry for waste management: life prediction for HLW containers**
All concepts for the geological disposal of high-level nuclear wastes (HLW) are based on a multibarrier system to prevent radionuclides from entering the biosphere until radioactive toxicity has decayed to a harmless level. As part of the multibarrier system the container is a high integrity barrier; most of the other ones are retardation and/or dilution barriers. So corrosion resistance of container materials in underground repositories is an important issue for the safe disposal of HLW. In France, carbon steel is envisaged as container material.
Corrosion-allowance materials (e.g. carbon steel and low alloy steels) are *tolerant* to large chemistry variations and show several attractive characteristics for safety requirements. Different and complementary approaches were developed for long-term performance predictions.
- Keywords** **Nuclear waste, container, carbon steel, long-term corrosion.**

Les fonctions du conteneur et son rôle dans le stockage

Le conteneur – ou le surconteneur⁽¹⁾ – des colis de déchets est un composant important de la sûreté du stockage. Il assure des fonctions à court terme (sûreté de la manutention des colis au cours de leur entreposage et de la période de réversibilité du stockage, protection radiologique...). Après fermeture du stockage, une phase de confinement complet est exigée pour les déchets HAVL* : la fonction du conteneur est alors d'empêcher l'accès de l'eau du site de stockage aux déchets. Pendant cette période, il s'agit notamment de bénéficier de l'épuisement des produits de fission à vie courte et donc les plus toxiques (¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr), et par ailleurs d'éviter un relâchement de radionucléides* alors que les colis et leur environnement sont encore chauds. Cette phase de confinement complet correspond à une période d'environ un millier d'années pour les déchets vitrifiés, et probablement de plusieurs milliers d'années pour les combustibles usés à haut taux de combustion, s'ils étaient considérés comme des déchets à stocker.

L'exigence d'un confinement sur de telles durées et les contraintes physico-chimiques attendues sur les colis de déchets ont conduit, pour les déchets HAVL, à privilégier les matériaux métalliques plutôt que d'autres matériaux comme les bétons ou les céramiques. Convenablement choisis et fabriqués, les métaux offrent en effet à l'ingénieur de grands avantages (bonne ductilité, soudabilité, bonnes caractéristiques mécaniques...).

La durabilité du conteneur dans un stockage géologique est conditionnée principalement par la résistance à la corrosion du matériau choisi, la corrosion constituant le principal processus de dégradation des métaux attendu en stockage. Les eaux souterraines provoqueront une oxydation plus ou moins rapide du matériau (avec formation d'espèces de type oxyhydroxyde, carbonate, sulfure...), qui aura pour conséquence ultime la perte de la fonction d'isolement du déchet.

Les matériaux métalliques envisagés

Les matériaux métalliques envisagés pour le conteneur des déchets HAVL peuvent être classés en trois grandes familles :

- les matériaux dits *consommables* (« corrosion-allowance materials »), à utiliser avec une surépaisseur de corrosion ;
- les matériaux dits *non consommables* (« corrosion-resistant materials »), parmi lesquels on distingue :
 - les matériaux dits *passivables*,
 - les matériaux *thermodynamiquement stables*.

Les aciers non ou faiblement alliés, la fonte et le cuivre en milieu oxydant font partie de la catégorie des matériaux consommables : grâce à la couche d'oxyde dont ils se recouvrent, ils présentent une vitesse de corrosion généralisée modérée, typiquement de l'ordre de quelques micromètres par an dans un milieu à pH neutre ou légèrement alcalin tel que les milieux géologiques profonds.

Les matériaux passivables sont ceux qui sont utilisés dans des conditions de pH et de potentiel redox où ils se recouvrent d'une couche passive qui rend leur vitesse de corrosion généralisée extrêmement faible (quelques nanomètres par an). Les alliages inoxydables austénitiques (aciers inoxydables Fe-Cr-Ni, alliages de nickel, chrome et molybdène) et les alliages de titane font partie de cette famille.

Les matériaux thermodynamiquement stables sont ceux qui sont utilisés dans leur domaine d'immunité, où la phase métallique est la seule forme solide thermodynamiquement stable. C'est, par exemple, le cas du cuivre en milieu réducteur et exempt de tout complexant.

Le *tableau I* indique les solutions envisagées dans différents pays. A ce jour, les aciers non ou faiblement alliés constituent la solution de référence de l'Andra, comme dans d'autres pays (Allemagne, Espagne, Japon, Royaume-Uni, Suisse) ; ces matériaux sont mis en œuvre assez facilement et à un coût modéré ; la corrosion généralisée est la forme d'attaque dimensionnant la durabilité de conteneurs en acier non ou faiblement allié. Les matériaux passivables (aciers inoxydables austénitiques, alliages nickel-chrome-molybdène, les alliages de titane éventuellement) ont été envisagés par l'Andra comme alternative, cette option étant également étudiée à l'étranger (Belgique, États-Unis) ; ils sont caractérisés par des vitesses de corrosion généralisée beaucoup plus faibles que les aciers non alliés, mais sont susceptibles de s'endommager par corrosion par piqûres ou par effet de crevasse⁽²⁾ ; la corrosion localisée est la forme d'attaque dimensionnant la durabilité de conteneurs en alliage passivable. Les durabilités attendues varient entre environ 100 000 ans pour le cuivre (solution scandinave pour le granite) et quelques milliers d'années pour les autres matériaux.

Tableau I - Matériaux de (sur)conteneurs envisagés.
En italique : solution étudiée comme alternative éventuelle.

Matériaux	Surconteneur pour déchets vitrifiés	Conteneur de combustibles usés
Aciers non ou faiblement alliés, fontes	France (stockage dans l'argile) Japon Royaume-Uni Suisse	Allemagne Espagne France (stockage dans l'argile)
Alliages inoxydables (aciers inoxydables austénitiques, alliages de nickel)	Belgique	États-Unis
Cuivre		Canada Finlande Suède
Alliages de titane	<i>Japon</i>	<i>Canada</i>

Les matériaux consommables (aciers non ou faiblement alliés) nécessitent l'utilisation de surépaisseurs de corrosion pouvant atteindre plusieurs centimètres, mais leur comportement à long terme est *a priori* plus facile à prévoir que celui des alliages passivables. La sensibilité de ces derniers aux différents phénomènes de corrosion localisée (par piqûres ou par effet de crevasse) rend délicate, dans l'état actuel des connaissances, la prédiction de leur durée de vie à long terme.

La corrosion généralisée des aciers non ou faiblement alliés en conditions désaérées génère une production d'hydrogène.

D'autres risques de corrosion localisée⁽³⁾ doivent encore être pris en compte :

- la corrosion sous contrainte pour les aciers au carbone (en présence de carbonates), le cuivre (en présence de nitrites ou d'ammoniac), les aciers inoxydables (en présence de chlorures) ;
- la fragilisation par l'hydrogène pour les alliages de titane et les aciers faiblement alliés ;
- la corrosion intergranulaire en milieu oxydant pour les alliages inoxydables à l'état sensibilisé.

Les analogues anciens, lorsqu'ils existent, peuvent constituer un argument de prévision de la durabilité d'un conteneur de stockage. Les objets archéologiques en métaux cuivreux et ferreux (notamment de l'époque romaine) sont abondants. En revanche, pour le titane et les alliages inoxydables, on ne dispose évidemment pas de cette possibilité de « retour » vers le passé !

La chimie du stockage (au voisinage des colis de déchets)

Pour pouvoir prédire la résistance à la corrosion des matériaux métalliques dans un stockage, il est nécessaire de connaître la chimie de l'environnement du conteneur et son évolution dans le temps.

La chimie de l'eau (pH, Eh, espèces en solution) au contact des matériaux métalliques va être influencée par :

- la nature chimique des milieux poreux environnants (argileux ou cimentaires), qui imposeront un pH neutre ou alcalin ;
- la chimie des eaux de site (milieu anoxique* mais, souvent, présence de chlorures notamment) ;
- les espèces chimiques apportées par la réalisation et l'exploitation des alvéoles de stockage (par exemple l'air et notamment l'oxygène occlus dans les alvéoles) ;
- les espèces chimiques créées par une éventuelle radiolyse de l'eau (H₂O₂).

Dans les milieux neutres ou alcalins imposés par les matériaux d'environnement, le potentiel redox du milieu est probablement le paramètre le plus important vis-à-vis de la corrosion : il influence fortement la cinétique de corrosion généralisée des matériaux consommables et détermine les conditions d'amorçage ou de propagation de la corrosion localisée des alliages passivables. La présence d'oxygène dissous (et son éventuel renouvellement) dans l'eau au contact des matériaux métalliques sera donc un élément déterminant vis-à-vis des risques et des cinétiques de corrosion.

Après la fermeture du stockage, l'eau reviendra dans la zone qui aura été partiellement drainée durant la phase d'exploitation, saturant progressivement le champ proche. Le milieu en contact avec le conteneur sera alors oxydant, du fait de la présence d'oxygène dissous dans cette eau et d'air occlus dans le champ proche. Avec le temps, l'oxygène sera consommé par la corrosion du conteneur ainsi que par l'oxydation de minéraux (pyrite...) et de la matière organique présents dans le champ proche et la roche. Le milieu deviendra relativement réducteur. La consommation de l'oxygène permettra de passer de conditions oxydantes plutôt défavorables pour les matériaux métalliques à des conditions désaérées, favorables à la limitation des processus de corrosion généralisée ou localisée.

En l'absence d'oxygène, la corrosion du conteneur résultera de la réduction de l'eau ou éventuellement de celle d'autres oxydants disponibles (e.g. espèces soufrées telles les ions thiosulfate S₂O₃²⁻, les ions Fe³⁺).

La possibilité d'interactions entre les micro-organismes présents dans un site de stockage et les matériaux de conteneur doit être également prise en compte, et le risque de corrosion bactérienne envisagé.

L'influence de la température dépend des matériaux et des modes de corrosion considérés. Le rayonnement gamma peut entraîner une modification des conditions redox du fait de la radiolyse de l'eau. L'effet potentiel de ce phénomène diminue avec l'épaisseur du conteneur et le temps ; il est à prendre en compte pour des conteneurs de faible épaisseur.

Prédiction de la durée de vie des aciers non ou faiblement alliés

On connaît maintenant relativement bien les mécanismes et les cinétiques de corrosion des aciers non alliés dans les conditions environnementales attendues durant les différentes phases du stockage géologique (initialement corrosion sèche puis corrosion de type « atmosphérique », par la suite corrosion aqueuse en milieu oxydant ou réducteur, corrosion en milieu poreux argileux).

Différentes approches ont été développées pour prévoir et modéliser la corrosion d'un conteneur en acier non allié dans un stockage, et par là même permettre son dimensionnement. Complémentaires, elles doivent être intégrées dans une démarche globale pour rendre la démonstration crédible et fiable. Trois principaux types d'approche peuvent être distingués :

- une approche prenant en compte l'inventaire et la disponibilité des différentes espèces oxydantes dans le champ proche du stockage : la corrosion est contrôlée par un bilan-matière ;
- une approche « globale » s'appuyant sur le retour d'expérience et reposant sur des lois semi-empiriques. Ainsi, la corrosion généralisée et la corrosion localisée (par piqûres ou par effet de crevasse) des aciers non alliés peuvent être décrites par des lois semi-empiriques reposant sur les données disponibles en conditions représentatives d'un stockage. De façon complémentaire, l'étude d'objets

archéologiques métalliques enfouis dans le sol est une voie utile pour évaluer l'effet des processus de corrosion sur de très longues périodes ;

- une approche « mécaniste », plus théorique, reposant sur une description phénoménologique de la corrosion et faisant intervenir les différentes réactions d'interfaces, le transport des espèces dans les couches protectrices...

Les deux articles de Daniel David et d'Éliane Sutter qui seront publiés en juillet, l'un sur la corrosion des analogues archéologiques ferreux, l'autre sur les mécanismes et la modélisation de la corrosion à long terme, illustrent cette démarche et montrent l'état actuel de quelques-unes des recherches conduites par l'Andra sur le sujet.

Notes

- (1) Le *surconteneur* désigne le complément de colisage destiné, par exemple, à renforcer les performances d'un conteneur primaire.
- (2) La *corrosion par piqûres* est une dissolution localisée qui peut être rapide ; elle provoque la formation de trous étroits mais profonds, distribués de façon apparemment aléatoire sur les surfaces métalliques. La *corrosion par effet de crevasse* (ou corrosion caverneuse) se développe dans des zones confinées, par exemple sous des joints d'étanchéité, dans des interstices, sous des dépôts, où le milieu corrosif peut évoluer du fait d'une limitation des échanges avec l'environnement.
- (3) La *corrosion sous contrainte* se produit sous l'action simultanée de contraintes de tension et d'un milieu corrosif ; elle conduit à une fissuration du métal. La fragilisation par l'hydrogène est un processus conduisant à une réduction de la ténacité ou de la ductilité d'un métal, due à l'absorption d'hydrogène ; elle peut conduire à une fissuration du métal sous l'effet de contraintes de tension.



Jean-Marie Gras

est responsable du Programme Aval du cycle du combustible nucléaire et conseiller scientifique à EDF R & D*.

* EDF Centre des Renardières,
77818 Moret-sur-Loing Cedex.

Tél. : 01 60 73 68 14.

Courriel : jean-marie.gras@edf.fr

Science et Vie Junior spécial chimie



A l'heure où l'ensemble de la communauté des chimistes déplore la mauvaise image qu'a notre discipline dans l'esprit du grand public, nous ne pouvons que nous réjouir et saluer l'initiative de *Science & Vie Junior* qui sort un hors série « La chimie, elle est partout ! ». C'est d'ailleurs précisé dès l'éditorial : « Parmi toutes les sciences, il n'y a pas plus mal-aimée [que la chimie, oui mais c'est aussi elle] qui a le plus changé nos vies. [...] La chimie, y'a pas plus utile, qu'on se le dise », un discours que l'on aimerait entendre plus souvent...

Ce numéro, très ludique et illustré, destiné aux élèves du secondaire, plaira aussi aux plus grands. La chimie y est racontée sans molécules, sans équations. On y plonge dans le monde des atomes, l'histoire de Lavoisier et du tableau de Mendeleïev, une bande dessinée présentant l'action des lessives, les matériaux de demain, des expériences ludiques...

Plusieurs membres de la SFC ont prodigué leurs conseils avisés à la demande d'Olivier Voizeux, rédacteur en chef adjoint de la revue, et Aurélie Dureuil, la nouvelle présidente du Club des jeunes Ile-de-France de la SFC, a apporté sa contribution à ce numéro.

- *Science & Vie Junior*, Dossier Hors Série n° 60, disponible jusqu'au 8 juillet chez votre marchand de journaux, 5 euros.