La corrosion à long terme des colis

Identification des mécanismes et modélisation

Éliane Sutter

Résumé Le choix du matériau métallique des conteneurs de déchets radioactifs nécessite des études préalables de tenue à la corrosion dans deux types de milieux : géologique et atmosphérique. Actuellement, les estimations des vitesses de corrosion à long terme font souvent appel à des relations empiriques qui s'avèrent pertinentes sur des périodes courtes, mais sont loin d'être satisfaisantes à l'échelle des millénaires. Quelques exemples sont présentés montrant les erreurs que l'on peut commettre en extrapolant des mesures instantanées à des comportements à long terme. Dans le but de minimiser les risques de détérioration et de pouvoir proposer un modèle fiable, les mesures de vitesse de corrosion doivent être affinées et des tests doivent être effectués dans des conditions expérimentales identiques aux conditions de stockage (90 °C, milieu confiné, milieu argileux). Corrosion, déchets radioactifs, fiabilité. Mots-clés Abstract Long term corrosion of canisters: mechanisms and modelling The reliable prediction of the degradation rate of metallic containers in nuclear waste storage systems needs further investigations, in mainly two types of environments: geological and atmospheric. Nowadays, the rates of long-term corrosion are often estimated using empirical relations, which may be valid over short exposure times, but hazardous over a period of 1.000 years and more. A few examples are given showing that the prediction of long-term corrosion damage, from short exposure tests, may be erroneous. For reliable prediction and modelling of degradation of containers, corrosion studies have to be performed in experimental conditions close to the storage conditions (90°C, confined areas, clay environment).

Keywords Corrosion, nuclear wastes, reliability.

Dans le concept du stockage de déchets radioactifs en couches géologiques profondes, tel qu'il est prévu par l'Andra, plusieurs types de barrières successives entourant le colis radioactif sont destinées à limiter le transfert des radionucléides* vers la biosphère. Une de ces barrières est le conteneur métallique⁽¹⁾. Celui-ci doit à la fois assurer le confinement des radionucléides et protéger la matrice vitreuse (déchets vitrifiés) ou les assemblages de combustibles usés contre les agressions extérieures, et ceci pendant une durée de l'ordre d'un à quelques milliers d'années. Le choix du matériau doit impérativement tenir compte de ces deux critères. Cependant, alors que les risques d'irradiation sont maîtrisés par le choix d'une épaisseur suffisante de métal pour le conteneur, le risque de corrosion par le milieu extérieur représente sans doute l'un des facteurs limitatifs les plus importants.

Les matériaux envisagés pour le stockage (ou déjà utilisés dans certains pays) peuvent être regroupés en trois grandes familles :

- les aciers non ou faiblement alliés,

- les alliages passivables (aciers inoxydables, alliages de nickel ou de titane),

- le cuivre.

La comparaison entre les propriétés de ces trois types de matériaux (voir *encadré 1*) a conduit l'Andra à privilégier les aciers non ou faiblement alliés comme matériaux de référence des conteneurs et à encourager les programmes

d'étude des phénomènes de corrosion concernant ces matériaux dans un environnement correspondant aux conditions du stockage.

Encadré 1

Comparaison des matériaux métalliques envisagés

* Les aciers non ou faiblement alliés sont mis en œuvre assez facilement et à un coût modique. La corrosion sur ces aciers est le plus souvent de type « généralisée », ce qui permet *a priori* d'estimer la vitesse d'amincissement des parois du conteneur.

* Les alliages passivables sont caractérisés par des vitesses de corrosion généralisée beaucoup plus faibles que celles des aciers non alliés. Cependant, ils sont susceptibles aux phénomènes de corrosion localisée tels que la corrosion par piqûres ou par crevasses. Un autre inconvénient des aciers passivables par rapport aux aciers au carbone est l'absence d'analogues archéologiques susceptibles d'illustrer l'évolution de tels alliages sur une période de 1 000 ans.

* Quant au **cuivre**, il présente une bonne résistance à la corrosion dans les milieux exempts d'oxygène, une vitesse de corrosion faible dans les milieux oxygénés, mais présente des risques de corrosion localisée en présence de chlorures ou de sulfures. En outre, ses caractéristiques mécaniques médiocres comparées à celles de l'acier sont un autre inconvénient de ce matériau qui devrait pour cette raison être utilisé en association avec une structure interne en acier. Selon qu'il s'agisse d'un entreposage provisoire dans une alvéole ou d'un stockage dans un milieu géologique, les milieux extérieurs au contact du conteneur seront soit un milieu atmosphérique, soit un milieu poreux (barrière ouvragée ou milieu géologique). De nombreuses données sont disponibles dans la littérature concernant les mécanismes de la corrosion atmosphérique des aciers non alliés ou leur comportement en milieu géologique à température ambiante [1-2]. Cependant, dans les conditions spécifiques liées au stockage des déchets radioactifs et dans le souci de garantir les performances à long terme du conditionnement des déchets radioactifs, les connaissances actuelles nécessitent d'être affinées et complétées.

La nécessité de compléter les connaissances actuelles

La nécessité de compléter les connaissances actuelles est liée aux conditions particulières du stockage des déchets radioactifs, à savoir leur durée de vie et leur température, dans un environnement minéral ou atmosphérique.

Durée de vie des conteneurs

Pour un métal ou un alliage dans un environnement donné, les vitesses de corrosion sont en général calculées à partir de mesures électrochimiques (méthode de Tafel, mesure de la résistance de polarisation, impédancemétrie). Dans le cas de corrosion généralisée, elles peuvent être confirmées par des mesures de perte de masse pendant une durée déterminée. Ainsi, dans le cas de la corrosion atmosphérique d'un acier non allié, on constate en général que la vitesse de corrosion n'est pas constante dans le temps, mais qu'elle décroît au fur et à mesure que les produits de corrosion se forment à la surface du métal. De nombreux modèles empiriques sont proposés dans la littérature, permettant de calculer une vitesse de corrosion dans un environnement donné au bout d'un temps d'exposition déterminé (voir *encadré 2*).

Encadré 2

Exemple de relation proposée

Une relation de type :

log v = A + (B - 1) log t

a été proposée par Pourbaix [3], dans laquelle **v** désigne la vitesse moyenne de corrosion sur une période de temps **t**, **A** la vitesse de corrosion initiale calculée sur une période courte, et **B** un terme tenant compte de la décroissance de la vitesse de corrosion au cours du temps.

La plupart de ces relations permettent de calculer la vitesse d'endommagement d'un métal à long terme à partir d'expériences réalisées sur une période courte et se sont avérées pertinentes pour des périodes de service d'une trentaine d'années dans des atmosphères industrielles ou marines. Il serait néanmoins déraisonnable de vouloir les extrapoler sur des durées de 1 000 ans. Il faut souligner aussi que ces relations ne tiennent compte, de manière exhaustive, que du phénomène de corrosion généralisée, et que le principe de précaution interdit d'écarter *a priori* les autres formes de corrosion, en particulier la corrosion par piqûres qui pourrait apparaître avec la modification des caractéristiques environnementales.

L'extrapolation du comportement du matériau utilisé est d'autant plus difficile que les conteneurs seront soumis à des environnements variables avec le temps. Par exemple, dans le milieu atmosphérique, les teneurs en oxygène, en polluants gazeux tels que SO₂, H_2S , CO, CO₂, NO_x, en chlorure, en sulfate et en humidité relative peuvent varier de manière significative durant l'entreposage. De même, dans le milieu géologique, si l'on considère le milieu argileux de la barrière ouvragée, l'acier sera soumis durant les premières années du stockage à un environnement oxydant en milieu argile* insaturé en eau. A plus long terme, l'oxygène finissant par être consommé par la réaction de corrosion, le milieu pourra devenir réducteur et se saturer en eau. L'absence d'oxygène permet alors de diminuer les risques de corrosion localisée. Dans les deux cas cités, les mécanismes de corrosion de l'acier sont différents, ce qui rend la modélisation plus complexe.

La température du colis

Si l'on considère que la température du conteneur augmente pendant les 50 premières années d'entreposage pour atteindre 90 à 100 °C, puis qu'elle diminue très lentement pour atteindre 30 °C au bout de 1 000 ans, il apparaît clairement que les essais de corrosion doivent être effectués dans un domaine de température compris entre 30 et 100 °C. Or la plupart des vitesses de corrosion décrites dans la littérature ont été mesurées aux alentours de 20 °C.

L'influence de la température sur la vitesse globale de corrosion est la résultante des influences qui s'exercent sur les nombreux processus élémentaires et qui sont souvent opposées. Par exemple, si l'on ne considère que la vitesse des réactions électrochimiques et celle des processus de diffusion, on en déduira qu'une élévation de température accélère le phénomène de corrosion. Au contraire, en situation de corrosion atmosphérique, si l'on ne considère que la variation de l'humidité relative (qui diminue, à teneur en vapeur d'eau constante, quand la température augmente) et la variation du taux de condensation à la surface du métal qui en résulte, on est tenté de conclure qu'une élévation de température entraîne une diminution du processus global de corrosion. Le tableau I donne quelques exemples de processus réactionnels élémentaires qui dépendent de la température et qui influencent la vitesse globale de la corrosion.

Pour illustrer la complexité du phénomène, considérons l'influence de la température sur les courbes de polarisation anodique de deux aciers : un acier non allié (C38) et un acier faiblement allié au silicium (Fe-3,2 Si), dans un électrolyte de pH proche de la neutralité (8,5) et en présence de chlorure (figure 1) [4-5]. Aux deux températures, les deux aciers ont un comportement de matériau passivable caractérisé par la présence d'un pic d'activité en courant, ce qui traduit l'élaboration d'une couche plus ou moins protectrice à la surface du métal. Une hauteur de pic élevée caractérise une faible aptitude du matériau à la passivation. Pour les deux aciers, l'aptitude à la passivation décroît lorsque la température s'élève, mais la décroissance est plus sévère dans le cas de l'acier faiblement allié. Des mesures de pertes de masse effectuées au cours du temps à 90 °C ont confirmé que la vitesse de corrosion de l'acier faiblement allié était effectivement plus élevée que celle de l'acier non allié pendant les 15 premiers jours d'immersion. Au-delà de cette durée, la tendance s'inverse entre les deux matériaux, la rouille formée sur l'acier au silicium devenant plus protectrice que celle de l'acier non allié. Il faut souligner que l'analyse de surface et l'analyse des

Tableau I - Exemples de processus réactionnels élémentaires dépendant de la température.Ces mécanismes sont décrits dans les références [14-16].				
Processus	Loi	Relation	Influence sur la corrosion atmosphérique	
Humidité relative (HR)	Clausius Clapeyron	$HR = C_1 exp(-C_2T)$	Formation d'un électrolyte par condensation de la vapeur d'eau	
Adsorption physique	Brunauer, Emmet, Teller	$m_{ads} = C_1 + C_3 exp(-C_2/T)$	Formation d'un électrolyte par adsorption de vapeur	
Vitesse d'adsorption	Elovich	$V_{ads} = C_1 exp(-C_2/T)$	Adsorption des polluants dans l'électrolyte	
Adsorption et condensation sur les particules solides	Freundlich	$ \Delta m _r = C_1 exp(C_2/rT)$ r = diamètre du grain	Formation d'un électrolyte sur les grains de surface	
Solubilité	Henry (Raoult)	$m_{sat} = C_1 exp(-C_2/T)$	Capacité d'un électrolyte à dissoudre les produits de corrosion et les polluants	
Évaporation	Raoult-Gibbs	$ \Delta m _{ev} = C_1 exp(-C_2/T)$ $C_1 = f(conc. soluté)$	Capacité d'évaporation d'un électrolyte	
Diffusion à travers les produits de corrosion	Wagner, Cabrera, Mott	$ \Delta m _{diff} = C_1 exp(-C_2/T)$	Corrosion lors des alternances de périodes sèches et humides	
Vitesse de réaction chimique	Eyring	$V = C_1 exp(-C_2/T)$	Vitesse de transformation des produits de corrosion	
Transfert de charge	Bockris, Heusler, Volmer	$i_{corr} = C_1 exp(-C_2/T)$	Vitesse de la corrosion gouvernée par le transfert de charge à l'interface métal/solution	



Figure 1 - Influence de la température sur les courbes de polarisation pour deux aciers : C38 (0,38 %C) et Fe-3,2 Si (3,2 %Si).

Une courbe de polarisation permet de mesurer la variation de la densité de courant i en fonction du potentiel E appliqué à l'aide d'un générateur. Ce potentiel s'exprime par rapport à une électrode de référence (ECS). produits de corrosion ne montrent aucune différence de composition entre les deux types de rouille, et en particulier montrent l'absence totale de silicium dans les produits de corrosion formés à la surface de l'acier au silicium.

La complexité de la composition des produits de corrosion et de leur évolution avec les variations des caractéristiques de l'environnement

Les mécanismes de formation d'une « rouille » sur un acier, même en atmosphère non polluée, sont beaucoup trop complexes pour être décrits ici et sont largement exposés dans la littérature [6-10]. Le *tableau II* récapitule les principaux oxydes ou hydroxydes susceptibles de se former à la surface d'un acier selon le taux d'humidité ou la teneur en oxygène du milieu environnant. Les polluants atmosphériques, ou les espèces minérales dissoutes dans l'eau ou dans le sol, sont souvent incorporés dans les produits de corrosion dont ils modifient alors les propriétés.

Tableau II - Principaux oxydes et hydroxydes de fer présents dans les produits de corrosion sur un acier.				
Туре	Produit	Formule		
Oxydes Hydroxydes	Hydroxyde ferreux Magnétite Rouille verte I Rouille verte II Hématite Maghémite Oxyde ferritique Hydroxyde ferrique Goethite Akaganéite Lépidocrocite Feroxyhyte	Fe(OH) ₂ Fe ₃ O ₄ Fe ₂ ^{II} Fe ^{III} O _x (OH) _y Fe ^{II} Fe ^{III} O _x (OH) _y α -Fe ₂ O ₃ γ -Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ ,H ₂ O Fe(OH) ₃ α -FeOOH β -FeOOH δ -FeOOH		

L'insuffisance des connaissances dans ce domaine concerne surtout les modifications possibles des couches de rouille suite aux modifications environnementales. A titre d'exemple, durant la période d'entreposage de surface, des variations importantes d'humidité relative sont à prévoir, conduisant à des cycles d'humidification-séchage des produits de corrosion [11], chaque étape s'accompagnant de modifications des propriétés de la couche de rouille et donc de sa réactivité vis-à-vis de la corrosion.

L'objectif des études de corrosion

Faute de pouvoir expérimenter le comportement à long terme de conteneurs de déchets nucléaires entreposés ou stockés, compte tenu des échelles de temps en cause pour les utilisations pratiques, on aura recours aux techniques de la modélisation. La première étape en est l'identification des mécanismes physico-chimiques qui conditionnent le comportement de ces conteneurs, puis la détermination des lois qui les régissent. Les modèles permettront ensuite de se projeter dans le temps et de donner des ordres de grandeur de leur vitesse de corrosion.

L'approfondissement des connaissances des mécanismes

Il nécessite de choisir des conditions expérimentales aussi représentatives que possible des conditions de stockage. En particulier, nous nous sommes intéressés à effectuer des mesures à 90 °C.

Deux exemples traités à l'ENSCP : effet de la température sur la corrosion atmosphérique et rôle des silicates représentatifs du milieu géologique :

1. Pour simuler la corrosion atmosphérique, l'utilisation d'une cellule électrochimique à couche mince permet de mesurer des vitesses de corrosion dans un film de condensation d'épaisseur comprise entre 10 et 100 μ m, et éventuellement d'alterner les épisodes d'humidité et de séchage. La morphologie d'une couche de rouille formée en présence de chlorure dans un film mince d'électrolyte de 100 μ m d'épaisseur est représentée sur la *figure 2*.



Figure 2 - Couche de « rouille » formée à la surface d'un acier faiblement allié après 4 jours d'immersion dans un film d'électrolyte de 100 μm d'épaisseur.

2. En milieu géologique, l'étude de l'influence des constituants du sol sur le comportement des couches de corrosion à 90 °C est également en cours. Ainsi, à 25 °C, les silicates sont connus pour se comporter comme des



Figure 3 - Pertes de masses au cours du temps d'un acier non allié (C38) et d'un acier faiblement allié (Fe-3,2 Si) à 90 °C dans une solution de NaCl 0,1 M, en l'absence ([Si] = 0) et en présence de silicate ([Si] = 160 ppm).

inhibiteurs de la corrosion de l'acier, par formation de silicates de fer à la surface de l'acier. On pouvait donc espérer que l'acier au contact de la barrière ouvragée argileuse serait naturellement protégé par le milieu minéral. Encore fallait-il s'assurer que les silicates remplissaient bien leur fonction d'inhibiteurs à 90 °C. Une étude a ainsi été menée à 90 °C sur deux aciers, un acier non allié (C38) et un acier faiblement allié au Si (Fe-3,2 Si) au contact d'une solution aqueuse contenant 160 ppm de Si sous forme de silicate, cette solution représentant de manière pertinente l'eau d'infiltration, après son séjour dans la barrière ouvragée argileuse [4, 12]. La figure 3 est le résultat des pertes de masses obtenues dans ces conditions. L'ensemble des investigations (mesures électrochimiques à 90 °C et analyse des produits de corrosion) peut se résumer ainsi : la présence de silicate en solution favorise la formation de produits de corrosion contenant des silicates de fer et augmente l'aptitude à la passivation des deux types d'acier pour de courtes durées d'immersion (< 5 jours), mais l'influence inhibitrice des silicates est plus marquée pour l'acier allié. Les effets sont tout autres lorsque l'on pousse l'investigation sur une durée plus longue. En effet, la perte de masse mesurée avec l'acier allié en présence de silicate est bien plus élevée au bout de 30 jours que pour l'acier non allié, et bien plus élevée qu'en l'absence de silicate. L'explication de cette apparente contradiction a pu être fournie grâce à l'analyse des produits de corrosion (spectrométrie infrarouge et diffraction des rayons X) : pour les deux aciers, des couches de silicate de fer se forment rapidement à la surface, entraînant une diminution de la vitesse de corrosion. A long terme, ces couches s'avèrent cependant moins protectrices que les couches d'oxydes de fer (magnétite/maghémite) présentes en l'absence de silicate en solution. Ces couches d'oxyde de fer ont une cinétique de formation plus lente, mais une fois formées, elles présentent un caractère plus protecteur que celles contenant des silicates de fer. Cet exemple illustre à quel point l'extrapolation de mesures effectuées à court terme sur des durées longues peut aboutir à des conclusions fausses.

Construction d'un modèle à partir des mécanismes élémentaires

La fiabilité des prévisions concernant le comportement du matériau du conteneur sur des durées millénaires dépend



Figure 4 - Exemple de décomposition du mécanisme de croissance d'un film d'oxyde à la surface d'un métal en réactions partielles.

du degré de connaissance des mécanismes de corrosion. Étant donnée la multitude de variables intervenant dans ces mécanismes. les études doivent tout d'abord déterminer quelles sont les étapes déterminantes du phénomène global, et donc quelles sont les étapes à considérer pour le calcul des prévisions.

Un exemple d'approche et de décomposition en étapes élémentaires du mécanisme de corrosion du fer à travers une couche de rouille est représenté sur la figure 4. Il prend en compte les réactions et cinétiques interfaciales, la formation et la dissolution de la couche de rouille et le transport des espèces à travers la couche. Ce modèle devra ensuite être couplé avec des modèles géochimiques, rhéologiques et thermo-hydrodynamiques tenant compte de l'évolution des caractéristiques des milieux environnants.

Validation du modèle

Une fois établis, les modèles devront forcément être validés et éventuellement affinés grâce à des allers et retours entre l'expérience et la modélisation. Le suivi de la perte de masse et de la variation de composition des rouilles en surface permettra de confirmer ou d'infirmer les prévisions du modèle.

Dans le cas de l'interaction de la paroi métallique du conteneur avec les constituants d'un sol argileux, les matériaux archéologiques ferreux constituent des échantillons témoins ayant subi l'influence du milieu d'enfouissement à l'échelle du millénaire. Ils permettent de préciser le rôle des produits de corrosion vis-à-vis de la corrosion et pour cette raison, constituent également un sujet d'investigation pour l'Andra, en collaboration avec divers laboratoires de recherche [13].

Conclusion

Les techniques de la modélisation sont là pour suppléer à une approche directement expérimentale, dans le cas où les phénomènes sont trop complexes pour qu'elle soit possible. Nous avons montré qu'elles réclament la meilleure connaissance possible des mécanismes élémentaires et des lois qui les gouvernent. Ces conditions « nécessaires » ne sont toutefois pas suffisantes : certains mécanismes élémentaires peuvent avoir échappé à l'analyse, être restés inconnus, ou ne pas se prêter à l'établissement de lois mathématiques. Ainsi, une étape de validation des modèles reste obligatoire pour des conclusions définitives. Dans notre cas, une validation ne peut s'envisager que sur des conditions expérimentales très éloignées de l'objectif appliqué, puisqu'il envisage des durées considérables. On peut alors avoir recours à l'étude d'analogues archéologiques, ou mener des études de laboratoire à des températures très élevées. Néanmoins, de la multiplicité des situations expérimentales étudiées et modélisées, on peut atteindre une connaissance qualitative des comportements des matériaux métalliques stockés en milieu géologique profond.

Note et références

- * Voir le glossaire en page 6 du numéro 285-286.
- (1) Dans cet article, le terme « conteneur métallique » désigne à la fois le conteneur lui-même, lorsqu'il s'agit du stockage du combustible usé, et le surconteneur, lorsqu'il s'agit du stockage des déchets vitrifiés dont le conteneur actuel est réalisé en acier inoxydable.
- Tullmin M., Roberge P.R., *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2nd edition, R. Winston Revie (ed), John Wiley & Sons Inc., New York, **2000**. [1]
- Leygraf C., Graedel T., Atmospheric Corrosion, John Wiley & Sons Inc., [2] New York, 2000.
- [3] Pourbaix M., Atmospheric Corrosion, W.H. Ailor (ed), Wiley, New York, 1982
- Giordana S., thèse de doctorat, Université Paris 6, 2002. [4]
- Giordana S., Fiaud C., *Electrochim. Acta*, **2002**, *47*, p. 1683. Matsushima I., *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2nd edition, [6] edition. R. Winston Revie (ed), John Wiley & Sons Inc., New York, 2000.
- Alvarez M.G., Galvele J.R., *Corros. Sci.*, **198**4, *24*, p. 27. Misawa T., Hashimoto K., Shimodaira S., *Corros. Sci.*, **1974**, *14*, p. 131.
- [8] Legrand L., Abdelmoula M., Géhin A., Chaussé A., Génin J.M.R.,
- Electrochim. Acta, 2001, 46, p. 1815. [10] Savoye S., Legrand L., Sagon G., Leconte S., Chaussé A., Messina R., Toulhoat P., Corros. Sci., 2001, 43, p. 2049.
- [11] Baklouti M., Midoux N., Mazaudier F., Féron D., Journal of Hazardous Materials, 2001, B 85, p. 273.
- [12] Giordana S., Mabille I., Fiaud C., Corrosion Engineering, Science and Technology, 2003, 38, p. 291.
 [13] Dillmann P., Neff D., Mazaudier F., Hoerle S., Chevallier P., Béranger G.,
- J. Phys. IV, 2002, 12, p. 393.
- [14] Atkins P.W., Physical Chemistry, 3th Ed., Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [15] Barton K., Protection Against Atmospheric Corrosion, J. Wiley, 1976. [16] Barton R., Protocion right of handophone concerns, et may, et al.
 [16] Sarrazin P., Galerie A., Fouletier J., Les mécanismes de la corrosion sèche. Une approche cinétique, EDP Sciences, 2000.

Éliane Sutter



est professeure à l'IUFM de Versailles et responsable d'une équipe de recherche à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris*.

Laboratoire de génie des procédés plasmas et traitements de surface, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris. Tél.: 01 44 27 67 20. Fax: 01 43 26 37 38. Courriel : eliane-sutter@enscp.jussieu.fr

Vous avez un article, une information, un courrier... à nous proposer ? N'hésitez pas à contacter la rédaction.

• Courriel : ac@sfc.fr. Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.

Recommandations aux auteurs disponibles en format pdf sur le site SFC, rubrique L'Actualité Chimique, les auteurs.