

LA CORROSION DES MATERIAUX POUR REACTEURS

Dans les deux domaines les plus modernes de la technologie, celui du génie nucléaire et celui du génie spatial, on impose des exigences de plus en plus draconiennes à de nombreux matériaux : ils doivent être conformes à des spécifications extrêmement rigoureuses, où interviennent de nouvelles propriétés physiques et chimiques des corps. L'une d'elles est une résistance accrue à la corrosion. En fait, la résistance à la corrosion est souvent considérée comme le problème essentiel dans le choix des matériaux pour réacteurs.

Par matériaux pour réacteurs, on entend les combustibles nucléaires (non seulement l'uranium, mais aussi le plutonium et le thorium), les matières utilisées pour le gainage du combustible et pour les conduites et réservoirs dans lesquels circule le fluide de refroidissement (c'est-à-dire une grande variété d'alliages d'acier, d'aluminium, de zirconium, etc.), les ralentisseurs (graphite, béryllium, etc.), les écrans de protection (ciments de diverses compositions) et les métaux utilisés pour les organes mécaniques du réacteur. Toutes ces substances sont soumises à une forte corrosion parce qu'elles sont en contact avec le fluide de refroidissement à des températures et des pressions élevées, et exposées aux rayonnements; de plus, les rayonnements diminuent la résistance de certains matériaux à la corrosion.

Une forte corrosion peut nuire au bon fonctionnement des éléments du réacteur et diminuer leur durée de vie utile. Il en résulte une augmentation des temps d'arrêt du réacteur pour les travaux d'entretien et les réparations, d'où un accroissement des frais d'exploitation. Ce facteur est extrêmement important en raison des investissements élevés que les réacteurs nécessitent.

Un autre facteur à prendre en considération est le risque qui résulte de la pollution du circuit primaire de refroidissement par des produits de fission fortement radioactifs en cas de grave détérioration du gainage des cartouches de combustible. D'autre part, une fuite du circuit primaire due à la corrosion peut provoquer une sérieuse contamination des installations annexes et même du milieu ambiant. Les produits de la corrosion peuvent, non seulement entraver le débit du fluide de refroidissement dans l'échangeur thermique et dans le circuit de refroidissement du réacteur, mais même contaminer tout le circuit, devenant eux-mêmes radioactifs. Il peut en résulter des risques extrêmement graves. De plus,

la contamination radioactive peut nécessiter un arrêt prolongé du réacteur pour permettre la décontamination, ce qui se traduit par une augmentation des frais.

On peut dire, d'une manière générale, que tout ce qui permet d'augmenter le rendement d'un réacteur augmente aussi les facteurs de corrosion; c'est notamment le cas de l'élévation de la température. On voit donc l'importance économique de la résistance à la corrosion.

On a accumulé au cours des dernières années une vaste expérience pratique et de nombreux résultats expérimentaux en ce qui concerne la corrosion des matériaux pour réacteurs, surtout depuis la Conférence sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques qui a eu lieu à Genève en 1958 et au cours de laquelle on a étudié ce problème. Aussi a-t-on estimé qu'il était nécessaire de procéder à une analyse critique des résultats obtenus pendant cette période; c'est la raison pour laquelle l'AIEA a organisé à Salzbourg, du 4 au 9 juin 1962, une Conférence sur la corrosion des matériaux pour réacteurs. Cette réunion était consacrée à l'étude de nombreux problèmes théoriques, expérimentaux et techniques touchant les phénomènes de corrosion qui se produisent dans les réacteurs nucléaires et dans les circuits adjacents. Environ 200 spécialistes de 23 pays y ont participé.

Comportement de l'acier

Plusieurs des mémoires présentés à la Conférence concernaient le comportement de l'acier. H. Inouye (Etats-Unis d'Amérique) a rendu compte de recherches sur les réactions à haute température entre certains types d'aciers inoxydables et de faibles concentrations de gaz carbonique et d'oxyde de carbone dans l'hélium. Ces recherches ont été faites dans le cadre du programme de mise au point des cartouches de combustible destinées au réacteur expérimental, refroidi par un gaz, d'Oak Ridge.

R. Darras, D. Leclercq et H. Loriers (France) ont décrit les effets sur des aciers de structure de la corrosion par le gaz carbonique sous pression, aux températures moyennes (450 à 550°C). Les résultats sont significatifs; ils varient beaucoup suivant la nuance de l'acier et la présence d'oxyde de carbone dans le gaz.

H. E. McCoy (Etats-Unis d'Amérique) a étudié divers types d'interaction gaz-métal et leurs effets

sur les propriétés des métaux utilisés. Ces recherches avaient été faites en vue d'augmenter la température de fonctionnement des réacteurs refroidis par un gaz, grâce au choix de matériaux de construction et de matériaux de gainage du combustible appropriés. Les expériences ont été faites à des températures comprises entre 700 et 900° C avec des aciers inoxydables, des alliages à base de nickel et des métaux réfractaires dans les milieux d'argon, d'hydrogène, d'oxyde de carbone, de gaz carbonique, d'azote, d'air et d'oxygène.

V. V. Guerassimov (URSS) a étudié la cinétique du comportement des électrodes en acier inoxydable à faible teneur en chrome ou en chrome et nickel, ainsi que des alliages d'aluminium à des températures allant jusqu'à 300° C et des pressions atteignant 87 atmosphères. Les données obtenues permettent de prévoir le comportement des matériaux de construction à l'égard de la corrosion à des températures critiques, dans l'eau de n'importe quelle composition.

V. S. Liachenko, V. V. Zotov et V. A. Ivanov (URSS) ont donné les résultats d'expériences visant à déterminer la résistance à la corrosion de divers matériaux de construction dans un courant de sodium liquide aux températures de 600 et 700° C. Diverses impuretés ont une influence significative sur la résistance à la corrosion de ces matériaux, soit qu'elles l'activent, soit qu'elles la diminuent.

F. M. Lang et P. Magnier (France) ont donné le compte rendu d'expériences sur la corrosion du graphite par les gaz caloporteurs. Ils ont constaté que l'effet de la corrosion sur de nombreux carbones et graphites très purifiés, d'origines très diverses, était pratiquement le même. L'humidité et la présence d'hydrogène ont une influence bien définie; la vitesse d'oxydation dépend de la température.

T. B. Copestake et F. S. Feates (Royaume-Uni) ont exposé l'utilisation du carbone-14 pour l'étude du transport de carbone dans une réaction radioinduite entre le carbone et le gaz carbonique dans un réacteur refroidi par ce gaz et ralenti au graphite. On incorpore le carbone-14 au graphite et on étudie la gazéification du graphite en mesurant l'activité du carbone-14.

Alliages d'aluminium et de zirconium

La corrosion des alliages d'aluminium au contact de l'eau à haute température (260 à 315° C) dépend en partie des conditions dans lesquelles les essais sont effectués. Selon J. E. Draley et W. E. Ruther (États-Unis), les vitesses de corrosion varient grandement lorsque la vitesse d'écoulement de l'eau sur les surfaces métalliques est élevée. Ils ont fait remarquer que des modifications apparemment mineu-

res des conditions provoquent des variations importantes des vitesses de corrosion. Ils ont également montré que la teneur en silicium des alliages aluminium-nickel-fer présente beaucoup d'importance au point de vue de leur comportement à la corrosion. Les alliages à très faible teneur en silicium réagissent mieux que les alliages ayant une teneur en silicium plus normale.

D'autre part, K. Videm (Norvège) a étudié le comportement à haute température des alliages d'aluminium contenant environ 10 % de silicium et 1 % de nickel. Ces alliages résistaient mieux à la corrosion que les alliages ordinaires.

M. J. Brabers (Belgique) a décrit les études faites à l'aide du "transitomètre" au sujet de la formation de dépôts d'oxyde sur de l'aluminium très pur et sur ses alliages. Le "transitomètre" comprend une alimentation stabilisée (courant continu) et un interrupteur qui ouvre le circuit pour certaines tensions déterminées à l'avance et arrête un chronoscope électronique fonctionnant en même temps.

Plusieurs experts ont étudié le zirconium, l'un des plus importants matériaux nucléaires utilisés dans la fabrication d'alliages résistant à la corrosion.

I. L. Rosenfeld, I. P. Olkhovnikov et A. A. Soudarikova (URSS) ont présenté un mémoire concernant l'influence de la composition de l'eau sur la corrosion des alliages de zirconium à haute température et haute pression. Les alliages zirconium-niobium aussi bien que les alliages zirconium-étain-fer-nickel-niobium offrent une très grande résistance à la corrosion dans l'eau distillée pure, à la température de 360° C. La présence dans l'eau de certains ions à l'état de traces, qui ne présentent absolument aucun danger dans les conditions normales, provoque un accroissement de la corrosion des alliages de zirconium lorsque la température s'élève. En revanche, la présence de certains autres ions, qui accélèrent la réaction dans des conditions normales, n'exerce pratiquement aucune influence sur la corrosion des alliages de zirconium aux hautes températures. Le comportement des ions dépend de leur action sur les propriétés des couches protectrices formées à la surface des alliages de zirconium.

S. B. Dalgaard (Canada) a également étudié la résistance à la corrosion d'un alliage zirconium-niobium. Du fait de l'amélioration des propriétés mécaniques d'un tel alliage après un traitement thermique approprié, on a l'intention de l'utiliser dans la fabrication des circuits sous pression des réacteurs de puissance canadiens, au lieu du Zircaloy actuellement utilisé.

La corrosion du Zircaloy dans divers milieux alcalins à haute température - qui pose des problè-

mes dans les réacteurs à eau pressurisée - a fait l'objet de recherches de la part de H. Coriou, L. Grall, J. Meunier, M. Pelras et H. Willermoz (France). Dans ces réacteurs, on élève le pH de l'eau afin de rendre les produits de corrosion plus aisément filtrables, d'où une diminution considérable de la contamination des circuits. Les auteurs ont montré qu'il existe un "seuil critique" pour les solutions de lithine, au-delà duquel la corrosion se produit très rapidement, et que ce seuil est très influencé par la température. Pour l'ammoniaque, aucun seuil n'a été observé.

L'influence des rayonnements d'un réacteur sur l'oxydation d'alliages de zirconium dans la vapeur a constitué le sujet du mémoire présenté par D. Cox et R. C. Asher (Royaume-Uni). Les auteurs ont constaté qu'il existe des différences considérables dans la formation des couches d'oxyde, qui dépendent de la température et de la nature du flux de neutrons. Ils ont observé que la croissance de couches d'oxyde minces peut être attribuée à l'irradiation gamma.

J. Debuigne et P. Lehr (France) ont étudié la cinétique d'oxydation du zirconium non allié, sous atmosphère d'oxygène sec, aux températures comprises entre 600 et 850° C. Ils ont montré que la formation et la croissance d'une pellicule superficielle d'oxyde s'accompagnent d'un processus important de diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent, ce qui entraîne la fragilisation du métal.

L'effet de l'hydrogène sur des métaux qui sont normalement recouverts d'une couche protectrice d'oxyde a été examiné par J.S.L. Leach et A.Y. Nehru (Royaume-Uni).

Problèmes relatifs aux réacteurs perfectionnés

Comme les perspectives de production de l'énergie d'origine nucléaire dans des conditions rentables dépendent dans une large mesure de la possibilité de construire des réacteurs surgénérateurs, on attache une importance particulière aux effets de corrosion des combustibles à plutonium fondu. B. J. Thamer, R. P. Hammond, R. M. Bidwell, C. C. Burwell et J. E. Kemms (Etats-Unis) ont fait ressortir que les alliages de plutonium fondus peuvent présenter à la fois les avantages des combustibles fluides et ceux des combustibles ayant le taux de surgénération élevé réalisable dans les réacteurs au plutonium à neutrons rapides. Cependant, pour pouvoir les utiliser, il faut trouver au préalable un matériau approprié pour les contenir.

Les problèmes théoriques que pose la corrosion dans les métaux liquides ont été examinés par J. R. Weeks et C. J. Klamut (Etats-Unis).

On estime qu'un réacteur dont le combustible est réparti de façon homogène dans des fluorures fon-

du constitue un modèle prometteur pour les génératrices nucléaires. Pour le projet de réacteur à sel fondu du Laboratoire national d'Oak Ridge (Etats-Unis), on a mis au point un alliage à base de nickel hautement résistant. J. H. De Van et R. B. Evans (Etats-Unis) ont exposé les résultats de plusieurs essais qui montrent l'excellente résistance de ce matériau à la corrosion dans les fluorures fondus aux températures élevées.

On considère depuis quelque temps que le lithium peut présenter un grand intérêt comme fluide de refroidissement pour réacteurs de puissance. J. R. Di Stefano et E. E. Hoffman (Etats-Unis) ont évoqué des expériences qui visaient à déterminer la compatibilité du lithium fondu et de divers matériaux utilisables pour le contenir.

L'emploi de réacteurs refroidis et ralentis par un liquide organique mérite de retenir l'attention du fait des avantages que ces liquides offrent par rapport à l'eau en raison de certaines propriétés physiques et chimiques. Ainsi, les refroidisseurs organiques n'exercent qu'une faible action corrosive sur les matériaux classiques et les combustibles métalliques.

Les effets de la corrosion par des fluides de refroidissement organiques ont été décrits par W. E. Parkins (Etats-Unis), qui a indiqué les résultats d'expériences sur un certain nombre d'aciers ainsi que sur l'aluminium, le zirconium, le magnésium et plusieurs alliages de ces métaux. Ces résultats montrent que tous les matériaux essayés sont pratiquement inertes vis-à-vis des fluides de refroidissement organiques non contaminés; la corrosion ne se manifeste qu'en présence de certaines impuretés. De petites quantités d'eau produisent une corrosion très forte du magnésium; la présence d'hydrogène est nuisible au zirconium. On n'a constaté aucun effet direct des rayonnements sur l'accroissement des vitesses de corrosion, mais on a fait ressortir que les rayonnements produisent de l'hydrogène libre ainsi que certains composés organiques qui peuvent réagir avec l'oxygène pour former des composés corrosifs.

Méthodes diverses et synthèse

P. J. Gellings (Pays-Bas) a proposé une méthode qui permettrait de suivre le processus de corrosion d'éprouvettes placées dans un réacteur (ou même de matériaux du réacteur) sans qu'il soit nécessaire de les retirer pour les opérations de contrôle. La décontamination des réacteurs ou de certaines parties du circuit primaire a fait l'objet d'un mémoire présenté par J. A. Ayres (Etats-Unis). La décontamination est essentiellement un processus de corrosion contrôlé dans lequel une couche contaminée est enlevée en même temps qu'une petite quantité du métal sous-jacent. Pour éviter une corrosion excessive,

on fait appel à des inhibiteurs appropriés. La corrosion n'est pas seulement une conséquence directe des opérations de décontamination; elle dépend aussi de l'augmentation de la vitesse de corrosion au cours du fonctionnement ultérieur, par suite de l'enlèvement de la couche protectrice.

M. J. Brabers, qui présidait la dernière séance, a déclaré dans sa synthèse des débats :

"D'une manière générale, les résultats obtenus dans divers pays concordent assez bien ou se complètent parfaitement les uns les autres. L'accroissement de la résistance à la corrosion des matériaux pour réacteurs a marqué de grands progrès; il y a quelques années, par exemple, on considérait que les alliages d'aluminium ne pouvaient guère supporter une température supérieure à 150° C. Au cours de cette conférence, on a cité le chiffre de 350° C; cette augmentation de 200° est considérable. Les alliages de zirconium ont également été améliorés. On a signalé l'action favorable du niobium et du cuivre; cependant, il est permis de douter que l'augmentation de la teneur en niobium permette d'améliorer encore la résistance à la corrosion, étant donné les effets

du traitement thermique. Si l'on continue d'accroître la résistance à la corrosion au même rythme qu'au cours de ces dernières années, il est fort possible que la corrosion joue bientôt un rôle moins déterminant que les problèmes mécaniques. Il en est peut-être déjà ainsi dans le cas de l'aluminium, mais je suis convaincu que les températures pourront encore être sensiblement élevées. L'irradiation peut produire de nombreux effets, tels que modifications superficielles, dislocations, etc. Sur ce point, la documentation présentée est encore limitée, mais le phénomène de la corrosion est déjà suffisamment complexe en soi, même en l'absence de toute irradiation. Les problèmes deviennent encore plus difficiles à résoudre lorsqu'il faut tenir compte de l'action des rayonnements."

Prenant la parole à la séance de clôture, M. C. Simane, Directeur de la Division des fournitures techniques de l'Agence, s'est déclaré plus impressionné par les mémoires consacrés aux problèmes techniques que par ceux qui traitaient de questions théoriques. Cette conférence, a-t-il dit, a surtout montré l'insuffisance de nos connaissances sur la corrosion, mais le fait même de s'en rendre compte constitue déjà un facteur de progrès.