

Chimie de l'eau et corrosion dans les REP

par **Francis NORDMANN**

Direction technique du Groupe des laboratoires d'Électricité de France

et **Gérard PINARD LEGRY**

Département d'Études du comportement des matériaux du Commissariat à l'Énergie Atomique

1. Rappel des propriétés physico-chimiques de l'eau	BN 3 750 - 2
1.1 Dissociation, pH	— 2
1.2 Propriétés oxydoréductrices	— 2
2. Corrosion	— 3
2.1 Milieu primaire	— 4
2.1.1 Relâchement et transport des produits de corrosion	— 4
2.1.2 Gainés des éléments combustibles	— 4
2.1.3 Structures internes	— 5
2.1.4 Corrosion sous contrainte (CSC) des alliages de nickel	— 5
2.2 Milieu secondaire	— 7
2.2.1 Générateur de vapeur	— 7
2.2.2 Circuit secondaire. Corrosion-érosion des aciers au carbone	— 9
2.2.3 Condenseur	— 9
3. Chimie de l'eau dans les REP	— 10
3.1 Préparation et spécification de l'eau des circuits REP	— 10
3.1.1 Eau d'appoint	— 10
3.1.2 Eau du circuit primaire	— 11
3.1.3 Circuit secondaire	— 12
3.1.4 Eau des circuits auxiliaires	— 14
3.2 Contrôle en ligne, maintien des spécifications chimiques	— 14
4. Conclusion	— 14
Pour en savoir plus	Doc. BN 3 750

Quels que soient les avantages qu'elle peut présenter, la production d'électricité à partir de l'énergie nucléaire se doit de rester compétitive par rapport aux autres sources d'énergie en garantissant un niveau de sécurité élevé et un prix de revient faible. La bonne tenue à la corrosion des matériaux est un des facteurs clés pour ces deux enjeux. Le premier point exige de pouvoir assurer l'intégrité des matériaux de structure tout au long de la vie du réacteur en limitant les dégradations et les conséquences du vieillissement sous l'effet de la température, du rayonnement et de l'environnement chimique. La sûreté des **réacteurs à eau sous pression (REP)** est en effet basée sur le principe d'une triple barrière autour du combustible nucléaire : la gaine, la paroi du circuit primaire et l'enceinte de confinement. Le coût de production quant à lui dépend aussi directement de la bonne tenue des matériaux en permettant un taux de disponibilité maximal et une diminution des coûts de maintenance associés aux contrôles en service et aux interventions pour réparer d'éventuels dommages.

Dans sa définition normalisée (NF EN ISO 8044), la corrosion désigne les processus d'interactions physico-chimiques intervenant entre un métal et son environnement et conduisant à une dégradation de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. En d'autres termes, c'est dire que la résistance à la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau mais qu'elle dépend essentiellement du milieu environnant. La maîtrise des problèmes de corrosion passera donc tant par un choix judicieux des matériaux que par un contrôle rigoureux de la composition chimique des milieux. C'est ce qui justifie l'association, dans une même présentation, de la corrosion et de la chimie de l'eau.

Le lecteur pourra consulter utilement les articles spécialisés du traité Métallurgie ainsi que dans ce traité, les articles décrivant la technologie des réacteurs à eau pressurisée et la rubrique « Structure des réacteurs nucléaires ».

1. Rappel des propriétés physico-chimiques de l'eau

Dans les REP, l'eau est utilisée en tant que modérateur et caloporteur dans le circuit primaire et dans le circuit secondaire comme fluide thermodynamique pour transformer la chaleur en énergie mécanique au moyen d'un cycle de Carnot mettant en jeu le liquide et sa vapeur. Les performances de la machine thermique ainsi constituée vont dépendre essentiellement des propriétés physiques de l'eau. Néanmoins, les propriétés physico-chimiques vont directement intervenir dans les processus de corrosion et, de ce fait, il est nécessaire de bien les caractériser dans les conditions de fonctionnement des REP, c'est-à-dire à des températures atteignant 325 °C et des pressions de l'ordre de 150 bar (la température critique de l'eau est de 375 °C).

1.1 Dissociation, pH

On peut rappeler que l'eau est un électrolyte faiblement dissocié donnant naissance à des protons solvatés et des ions hydroxyl. La constante de dissociation de l'eau pure et utilisable pour les solutions diluées s'écrit sous la forme :

$$a_{H^+} a_{OH^-} = K_w$$

avec a_{H^+} et a_{OH^-} les activités (assimilables ici aux concentrations) des ions H^+ et OH^- .

Cette constante de dissociation, qui caractérise l'équilibre d'acido-basicité de l'eau, varie avec la température en présentant une valeur maximale vers 250 °C. De ce fait, le pH de l'eau pure (qui par définition est celui de la neutralité puisque $a_{H^+} = a_{OH^-}$) passe par un minimum (pH = 5,6), à la même température. Le pH joue un rôle prépondérant dans tous les processus de corrosion et dans tous les équilibres de solubilité des espèces chimiques. Il varie en fonction de la température selon les espèces en présence (figure 1).

Pour le milieu primaire contenant de l'acide borique et de l'hydroxyde de lithium, le pH évolue peu avec la température tandis qu'il diminue très significativement lorsque la température augmente pour le milieu secondaire contenant l'un ou l'autre des réactifs alcalins utilisés, l'ammoniaque ou la morpholine, amine de formule C_4H_9NO (§ 3.1.3).

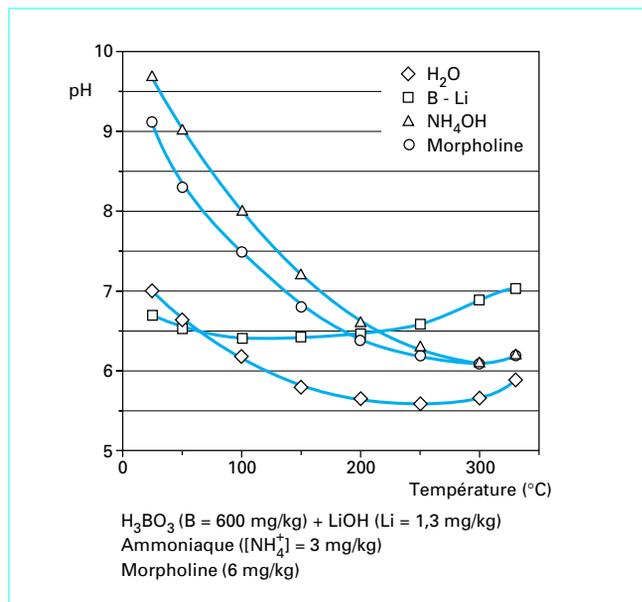
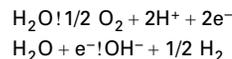


Figure 1 - Variation du pH en fonction de la température

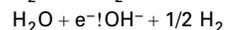
Du fait de la structure de la molécule d'eau et de sa permittivité relative élevée, l'eau a un pouvoir de dissolution élevé vis-à-vis des espèces ioniques ainsi qu'un fort pouvoir d'hydratation, notamment des cations. L'eau peut réagir chimiquement avec certains ions pour former des oxydes plus ou moins hydratés. Ces réactions d'hydrolyse sont importantes à prendre en compte pour la formation des précipités susceptibles de se déposer dans les circuits REP.

1.2 Propriétés oxydoréductrices

L'eau constitue un système oxydoréducteur particulièrement important à considérer puisque son domaine de stabilité sera limité par ses réactions d'oxydation et de réduction que l'on peut écrire :



et



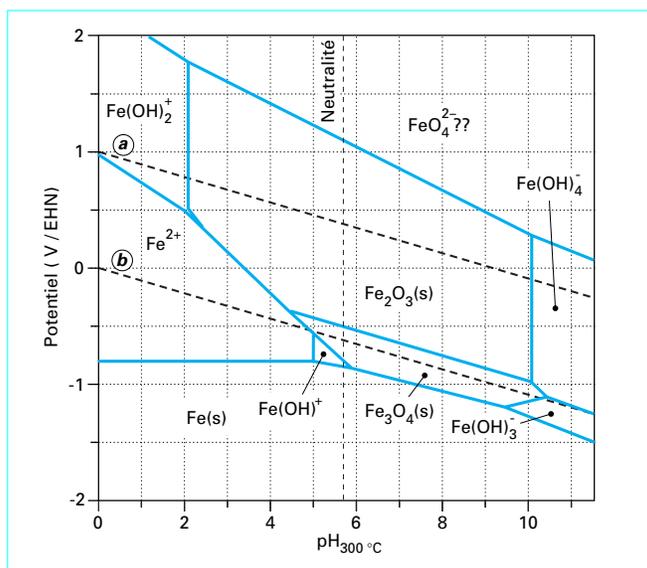


Figure 2 – Diagramme potentiel-pH du fer à 300 °C (d'après [1])

Compte tenu de l'implication de protons et d'électrons dans ces équilibres, la valeur du potentiel électrochimique correspondant aux équilibres de ces réactions variera avec le pH ($pH = -\lg a_{H^+}$). Pour la réaction de réduction de l'eau qui est la seule à considérer dans les milieux REP, la valeur du potentiel d'équilibre est donnée par l'expression de la loi de Nernst :

$$E = - RT/F \ln(p_{H_2})^{1/2} - 2,3RT/FpH$$

Cette équation est représentée par la droite *b* du diagramme potentiel-pH pour une température de 300 °C (figure 2). A titre indicatif, on a reporté sur le même diagramme les équilibres relatifs au fer et à ses oxydes en présence d'eau.

On remarque que, comme pour tous les matériaux métalliques utilisés dans les circuits REP, l'eau joue un rôle d'oxydant. De ce fait, tous les alliages métalliques présents auront tendance à être oxydés soit sous forme d'espèces dissoutes soit sous forme d'oxydes dont les épaisseurs iront, selon les matériaux et les conditions de fonctionnement, de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres. En d'autres termes, la thermodynamique indique que la seule forme chimique stable de tous les matériaux métalliques présents est l'oxyde.

Ce ne sont donc que pour des considérations purement cinétiques que les circuits pourront coexister avec l'eau. Les propriétés des oxydes (porosité, structure, solubilité) ainsi que les vitesses de réactions en fonction du pH, du potentiel redox et de la température contrôleront donc tous les processus de corrosion et de transport des espèces chimiques.

2. Corrosion

Il est commode, dans les REP, de distinguer les processus de corrosion se produisant dans chacun des circuits compte tenu de la différence des milieux [2]. Le circuit primaire est caractérisé par une chimie parfaitement maîtrisée (absence d'impuretés) avec un niveau de rayonnement élevé et la présence exclusive de matériaux nobles (aciers inoxydables, alliages de nickel, alliages de zirconium) (tableau 1). En outre, une pression supérieure à la pression des circuits, avec lesquels il se trouve en interface, limite considérablement les risques de pollution du circuit primaire.

Tableau 1 – Composition chimique (en % en masse) des alliages utilisés dans les REP

Type (appellation usuelle)	C	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Si	Zr	Autres éléments
Aciers inoxydables :									
- 13 % Cr	≤ 0,12	12 à 14	reste	≤ 1	≤ 1		
- (AISI) 304L	≤ 0,03	18 à 20	reste	≤ 2	8 à 12	≤ 1		
- (AISI) 309L	≤ 0,025	22 à 25	reste	≤ 2	11,5 à 14	≤ 1,5		P,S < 0,025 et Co < 0,2
- (AISI) 316L	≤ 0,03	16 à 18	reste	≤ 2	2 à 3	10 à 14	≤ 1		
Alliages de nickel :									
- Alliance 600	≤ 0,05	14 à 17	6-10	≤ 1		> 72	≤ 0,5		Co < 0,1
- Alliance 690	≤ 0,05	27 à 31	7-11	≤ 0,5		> 58	≤ 0,5		Co < 0,035
- Alliance X-750	≤ 0,08	14 à 17	5-9	≤ 1		> 70	≤ 0,5		
- Alliance 718	≤ 0,08	17 à 21	reste	≤ 0,35	2,8 à 3,3	50 à 55	≤ 0,35		
- Alliance 800	≤ 0,10	19 à 23	reste	≤ 1,5		30 à 35	≤ 1		
Alliages de zirconium :									
- Zircaloy 4	0,1	0,2	reste	Sn = 15
- Zr-Nb	reste	Nb = 1 - O = 0,12
Alliages de cuivre :									
- cupronickel Cu/Ni 30	≤ 0,06		0,4 à 0,7	0,5 à 1,5		29 à 32			Cu : reste
- laiton									Cu 70 - Zn 30 % (ou Zn 29 % et 1 % Sn)
Alliage de titane :									
- Ti Grade 2	≤ 0,10	B 0,3	2	O ≤ 0,25 - Ti : reste

Au contraire dans le circuit secondaire, on peut trouver localement des concentrations différentes de celle du circuit principal, du fait des processus d'ébullition dans le **générateur de vapeur** (GV) ainsi qu'une grande variété de matériaux métalliques (aciers au carbone, aciers peu ou faiblement alliés, alliages de nickel, de cuivre). Enfin, la présence de portions du circuit à pression inférieure à la pression atmosphérique, notamment au niveau du condenseur, refroidi par de l'eau brute, est une source potentielle d'entrée de polluants dans le circuit secondaire.

On pourra se reporter utilement à l'article [BN 3 730] *Structures des réacteurs nucléaires. Aciers spéciaux*.

2.1 Milieu primaire

2.1.1 Relâchement et transport des produits de corrosion

La conséquence première de la corrosion est parfois une modification de la composition chimique du milieu sans dégradation notable du matériau métallique lui-même. C'est ce phénomène que l'on rencontre dans la corrosion généralisée du circuit primaire dont le résultat est un dépôt de produits de corrosion radioactifs sur les surfaces du circuit primaire qui constitue notamment une nuisance importante pour le personnel d'exploitation et de maintenance des réacteurs.

Cette contamination a pour origine l'oxydation par l'eau des alliages Fe-Cr-Ni (revêtement en acier inoxydable 309 L de la cuve, structures internes en acier inoxydable 304 L ou 316 L, *Alliages 600* ou *690* employés pour les tubes de GV). Le film constitué d'oxydes mixtes, de structure spinelle, n'est pas homogène sur toute son épaisseur. Au voisinage du métal, il s'agit d'un chromite de type $(Cr, Fe, Ni)_3O_4$; en partie externe, il est constitué de ferrites de nickel et cobalt de formule générale $(Fe_x Ni_y Co_z)O_4$ avec $x + y + z = 3$. Malgré son caractère protecteur, ce film de quelques micromètres d'épaisseur présente une solubilité. La vitesse de solubilisation (relâchement) est de l'ordre de quelques milligrammes par décimètre carré et par mois et le milieu primaire véhicule ainsi des ions métalliques ou des colloïdes d'oxydes qui, après irradiation au voisinage du cœur, peuvent se déposer ou s'incorporer dans le film d'oxyde, selon les valeurs locales des produits de solubilité.

À un pH donné, cette solubilité varie fortement avec la température. Le minimum de solubilité se situe dans la zone de température de fonctionnement des REP, soit 285 à 340 °C.

Les ions auront ainsi tendance à être transportés depuis les zones où la solubilité est élevée vers celles à solubilité plus faible. Ainsi, lors des variations de température dans le réacteur, on peut avoir une migration importante des produits de corrosion radioactifs. C'est le cas en particulier lors de la mise à l'arrêt du réacteur, avec baisse de température et aération du circuit qui provoquent une solubilisation importante des oxydes radioactifs.

Deux isotopes radioactifs, le ^{58}Co et le ^{60}Co contribuent pour plus de 80 % au débit de dose au voisinage des parois. Ils se forment par capture d'un neutron, le premier à partir du nickel, le second à partir du cobalt présent en tant qu'impureté des alliages de nickel, ces deux éléments ayant des propriétés chimiques très voisines. Le cobalt provient aussi du relâchement des alliages durs de type stellite utilisés pour la robinetterie. Le ^{60}Co a un rayonnement γ très énergétique et une période radioactive de 5,25 ans, celle du ^{58}Co n'étant que de 71,3 jours. Le rapport $^{60}Co/^{58}Co$ a donc tendance à croître au cours du temps.

La limitation du relâchement et de la contamination du circuit primaire qu'elle entraîne découle tout naturellement du mécanisme qui en est à l'origine. Compte tenu de leur surface, les circuits d'échange (tubes de générateurs de vapeur) en *Alliage 600* ou *690* contribuent à la majeure partie du relâchement et leur teneur

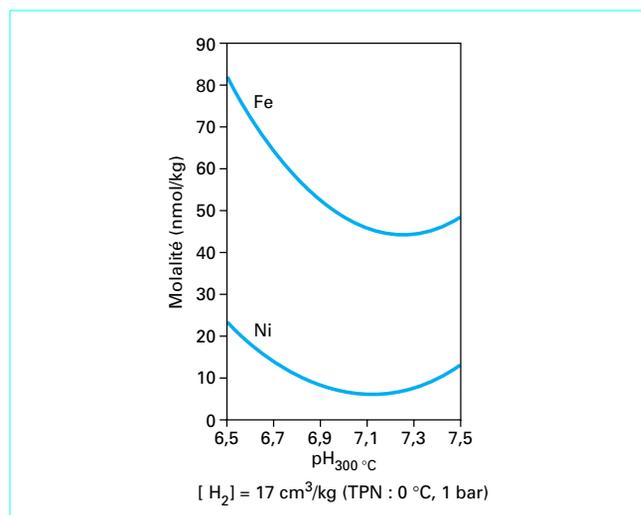


Figure 3 – Solubilité du ferrite de nickel à 300 °C en fonction du pH [3]

en cobalt doit être rigoureusement contrôlée à la plus faible valeur industriellement réalisable. De même, le remplacement des grilles de maintien des éléments combustibles en *Alliage 600* par du *Zircaloy* a constitué un progrès notable.

Une autre voie pour diminuer le taux de relâchement et le dépôt des produits de corrosion consiste à agir sur la chimie de l'eau. L'approche actuelle est de fixer le pH de fonctionnement du fluide primaire à une valeur pour laquelle, d'une part, la solubilité des spinelles est minimale et, d'autre part, la variation de solubilité en différents points du circuit est minimale. Ce pH optimal est de 7,2 à 300 °C (figure 3). On verra plus loin (§ 3.1.2) que cette valeur optimale ne peut pas toujours être respectée du fait que, en début de cycle, la teneur en acide borique est élevée. Ainsi, la quantité de lithine nécessaire pour obtenir le pH souhaité, dépasserait la valeur admissible vis-à-vis des risques potentiels de corrosion des gaines en alliage de zirconium.

On peut également diminuer la corrosion généralisée des surfaces du circuit primaire en utilisant un inhibiteur de corrosion. Des investigations sont en cours avec des sels de zinc qui se substituent au cobalt dans les couches d'oxydes.

Un des moyens essentiels de limiter les conséquences des produits de corrosion radioactifs présents dans le circuit est d'optimiser les procédures de mise à l'arrêt à froid du réacteur. On cherche ainsi à limiter (« bloquer ») le relâchement par solubilisation de ces oxydes et à procéder à une épuration accrue du circuit sur filtres et sur résines échangeuses d'ions, afin d'éliminer une partie de ces composés radioactifs.

2.1.2 Gains des éléments combustibles

Le gainage des éléments combustibles des REP utilise essentiellement des alliages de zirconium en raison de leur faible section de capture des neutrons thermiques et de leur bonne résistance à la corrosion dans l'eau ou la vapeur à haute température, par formation d'une couche d'oxyde protecteur. L'alliage actuellement le plus répandu est le *Zircaloy-4* dont la composition a été ajustée, notamment en éliminant le nickel, pour minimiser l'absorption d'hydrogène, produit par réduction de l'eau qui, précipitant sous forme d'hydrure, fragilise le matériau.

L'oxydation des alliages de zirconium est très dépendante de leur structure métallurgique qui résulte de la succession des traite-

ments thermomécaniques subis par le métal pour l'élaboration des gaines.

Dans l'intervalle 250 à 350 °C, la cinétique d'oxydation du *zircaloy* suit tout d'abord une loi de type cubique, la couche de zircone formée, de couleur noire, étant adhérente et protectrice. Au-delà d'une épaisseur de 2 à 3 µm, la loi cinétique se modifie (transition cinétique) et la vitesse de corrosion devient pratiquement constante.

La croissance de la couche de zircone s'effectue à l'interface métal-oxyde par diffusion lacunaire des ions oxygène O^{2-} . Cette transition cinétique semble être associée à une transformation allotropique locale de la zircone au voisinage du métal. Initialement de structure quadratique (forme stable en raison des contraintes de compression élevées auxquelles la zircone est soumise à l'interface), la zircone évolue vers une structure en deux couches : une zone interne d'épaisseur constante, de l'ordre du micromètre, qui reste quadratique, et une zone externe poreuse, fissurée, de structure monoclinique. Enfin, au-delà de 100 µm d'épaisseur, la zircone a tendance à se desquamer.

On observe que la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium est plus élevée (facteur voisin de 3) en réacteur qu'en autoclave ou en boucle, même sous flux thermique. Plusieurs explications sont actuellement proposées pour rendre compte de cette augmentation de la vitesse d'oxydation sous flux neutronique :

- enrichissement en lithium au sein des pores de la zircone, sous l'effet du flux thermique et par réaction nucléaire $^{10}B(n,\alpha)^7Li$. On connaît depuis longtemps l'effet très néfaste des ions lithium sur la cinétique d'oxydation du *zircaloy*. C'est pour cette raison que la concentration en lithium est actuellement limitée à 2,2 mg/kg dans le milieu primaire ;

- effet de la radiolyse de l'eau qui peut conduire à une augmentation du potentiel redox au sein de l'oxyde ;

- évolution de la structure du métal et de l'oxyde sous flux neutronique notamment par amorphisation des composés intermétalliques $Zr(Fe, Cr)_2$ présents dans le *Zircaloy-4*.

Il faut enfin mentionner que le fluage de la gaine peut conduire au développement de contraintes d'extension sur la paroi interne de la gaine du fait de son interaction avec les pastilles de combustible. En présence d'iode (produit de fission), le *zircaloy* peut alors se fissurer par un processus de corrosion sous contrainte.

La tendance à augmenter le taux de combustion des combustibles REP (60 à 70 au lieu de 45 GWj/t) ainsi qu'une fréquence accrue des variations de puissance des réacteurs nécessitent impérativement une amélioration de la résistance à l'oxydation des matériaux de gaine soit par l'optimisation des matériaux actuels (par exemple optimisation de la teneur en étain du *Zircaloy-4*), soit par la mise au point de nouvelles nuances notamment dans la famille des alliages Zr-Nb.

2.1.3 Structures internes

Du fait de la proximité du cœur, les internes de cuve des REP, construits en acier inoxydable austénitique, sont fortement irradiés ce qui entraîne des modifications importantes de leur structure métallurgique. Plusieurs cas de fissuration intergranulaire ont été observés sur les gaines de grappe en acier 304L écroui ainsi que sur les vis en acier 316L écroui qui servent à l'assemblage des panneaux de cloisonnement situés autour du cœur. Le mécanisme de cet endommagement souvent désigné par **corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation** (IASCC en anglais) n'est pas encore parfaitement élucidé.

Il apparaît que, malgré la difficulté d'estimer correctement les contraintes appliquées, le seul effet de l'irradiation neutronique sur les propriétés mécaniques (perte de ductilité, fluage sous irradiation...) ne permet pas d'expliquer les ruptures observées. La création de lacunes par le bombardement neutronique entraîne des processus de diffusion des éléments d'alliage notamment vers les joints de grain. Ainsi sur l'acier 316L on mesure un appauvrisse-

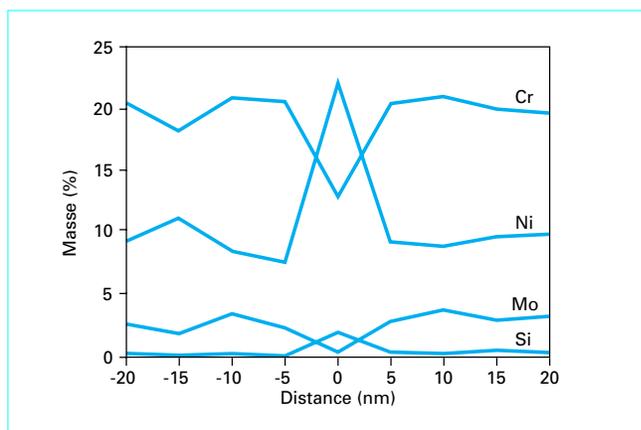


Figure 4 – Ségrégation intergranulaire (en l'absence de toute précipitation) observée au voisinage de la zone de rupture intervenue près de la collerette [4]

ment des joints en chrome, fer et molybdène et un enrichissement en nickel et silicium (figure 4).

On sait que les aciers inoxydables austénitiques ayant subi un traitement thermique de sensibilisation (déchromisation des joints de grain par précipitation de carbure $Cr_{23}C_6$) sont susceptibles de se fissurer sous contrainte dans l'eau à haute température contenant de l'oxygène (quelques centaines de microgrammes par kilogramme). C'est ce phénomène qui a été à l'origine des fissurations importantes rencontrées dans les circuits des réacteurs à eau bouillante (REB) au voisinage des joints soudés. Dans le cas des REP, l'injection d'hydrogène à des concentrations de l'ordre de 25 mL/kg d'eau (TPN : 0 °C, 1 bar) dans le circuit primaire maintient normalement le potentiel redox du milieu à des valeurs suffisamment faibles pour que cette fissuration, observée en milieu REB, ne puisse se produire. Toutefois dans le cas des vis de cloisonnement, le filetage ainsi que son logement constituent une zone stagnante où le milieu primaire est difficilement renouvelé et au sein duquel on ne peut exclure que l'activité des espèces oxydantes créées par radiolyse puisse fluctuer.

On sait également que les aciers inoxydables austénitiques sont sensibles à la fissuration sous contrainte en milieu caustique, la déchromisation des joints de grain augmentant cette tendance [5]. Sous l'effet de l'échauffement γ , la lithine peut se concentrer dans les zones confinées, tel l'espace entre la vis et son logement, et conduire ainsi à une fissuration de l'acier dans un milieu de pH élevé. Si ce mécanisme est avéré, une meilleure circulation du fluide, par exemple par perçage de lumières au niveau du filetage des logements de vis usinés dans les plaques, pourrait contribuer à résoudre le problème. L'utilisation d'un alliage plus stable sous irradiation, tel que l'acier inoxydable 316Ti développé pour les gaines de réacteurs à neutrons rapides, est également envisagé.

2.1.4 Corrosion sous contrainte (CSC) des alliages de nickel

Près de 80 % de la surface métallique du circuit primaire sont composés d'alliages inoxydables Fe-Cr-Ni, utilisés en raison de leur bonne résistance à la corrosion. L'acier inoxydable est utilisé soit à l'état massif (forgé ou moulé) pour la tuyauterie, soit en placage comme dans la cuve. Quant au faisceau tubulaire des générateurs de vapeur (GV), il est réalisé dans un alliage plus riche en nickel. En France, le recours à la licence américaine s'est accompagné de l'utilisation initiale d'*Alliage 600*. Ce choix était fondé sur une résistance de ce matériau à la fissuration par corrosion sous contrainte

en présence de chlorures. Il s'agissait ainsi de se prémunir contre une corrosion côté secondaire par une contamination en chlorure provoquée par une entrée d'eau brute de refroidissement au condenseur.

Le retour d'expérience français et étranger des trente dernières années a montré l'apparition de très nombreuses fissures sur les composants en *Alliage 600* et le problème constitue toujours la première cause de bouchage des tubes de GV. Depuis dix ans, les GV mis en service sont fabriqués avec des tubes en *Alliage 690*, à plus forte teneur en chrome, insensibles à cette fissuration due à un processus de corrosion sous contrainte. Cette forme de corrosion localisée se manifeste par le développement de fissures intergranulaires dans l'*Alliage 600* (figure 5), dans les zones soumises à des contraintes mécaniques d'extension (figure 6). Il peut s'agir de contraintes appliquées liées aux différences de pression et de température ou à des contraintes résiduelles résultant d'une déformation des tubes lors de leur fabrication (cintrage) ou de leur mise en place (dudgeonnage des tubes dans la plaque tubulaire).

L'expérience industrielle a ainsi confirmé les résultats d'essais de laboratoire conduits à la fin des années 1950 par le CEA [5] et qui avaient montré, contre toute attente, une susceptibilité à la fissuration par corrosion sous contrainte des alliages base nickel, notamment de l'*Alliage 600*, dans l'eau à haute température (300 à 350 °C). Depuis cette époque, de très nombreuses études ont été entreprises sur ce processus de corrosion afin notamment de déterminer les rôles respectifs des paramètres liés au métal (composition de l'alliage, microstructure...), au milieu (composition chimique, potentiel redox) ou aux conditions locales telles que la température et les contraintes mécaniques. Les résultats obtenus n'ont pas encore permis d'identifier précisément le mécanisme mis en jeu dans cette CSC. Divers processus sont actuellement proposés pour rendre compte de ce mode d'endommagement. On peut brièvement citer les familles de modèles proposés [6] :

- dissolution localisée par rupture de film (H.L. Logan, F.P. Ford) ;
- fissuration assistée par l'hydrogène : effet de pression interne (C.A. Zapfe) ; diminution de l'énergie de surface (N.J. Petch) ; facilitation du cisaillement (X. Pei) ; décohésion par concentration dans les zones de contraintes triaxiales (A.R. Troiano, R.A. Oriani) ;
- clivage induit par le film (K. Sieradzki, R.C. Newman) ;
- oxydation interne (P. Scott) ;
- effet de plasticité localisée (D.A. Jones, T. Magnin).

Néanmoins, la connaissance des facteurs contrôlant cette fissuration a permis de proposer un certain nombre de remèdes.

■ Composition des alliages

On constate (figure 7) que les alliages inoxydables Fe-18 %Cr ayant une teneur en nickel au-delà de 65 à 70 % en masse se fissurent sous contrainte dans l'eau désaérée à haute température [7]. Il apparaît donc que, pour éviter tout problème de CSC, il convient de choisir des alliages à teneur moyenne en nickel tels que l'*Alliage 800* ou l'*Alliage 690*. Ce dernier, moins riche en nickel que l'*Alliage 600*, mais avec une teneur plus élevée en chrome, est désormais préconisé par la plupart des constructeurs, notamment Framatome, pour la fabrication des GV.

Les Allemands (Siemens-KWU) préconisent l'*Alliage 800*, développé avant le 690, et dont le retour d'expérience est également favorable. Les pays de l'Est utilisent des aciers inoxydables traditionnels de type 18 % Cr - 10 % Ni pour des raisons économiques et industrielles.

■ Structure métallurgique

La structure la moins sensible à la fissuration sous contrainte dans l'eau à haute température est caractérisée par une précipitation intergranulaire semi-continue de carbures de chrome (Cr₇C₃) et l'absence de carbures intragranulaires [8]. Pour des alliages ayant une teneur en carbone de 0,02 à 0,03 % en masse, une telle structure peut être obtenue par un recuit à température élevée (> 1 000 °C) suivi d'un revenu à 700 °C pendant 12 h.

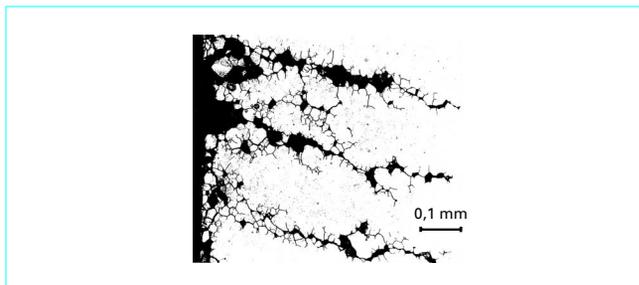


Figure 5 – Corrosion intergranulaire et fissuration par corrosion sous contrainte d'un tube en *Alliage 600* extrait d'un générateur de vapeur de centrale REP après 100 000 h de fonctionnement
[cliché EDF-GDF]

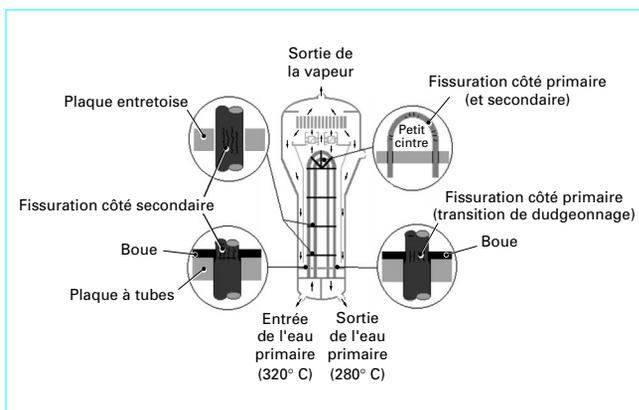


Figure 6 – Zones de fissuration par corrosion sous contrainte dans les générateurs de vapeur

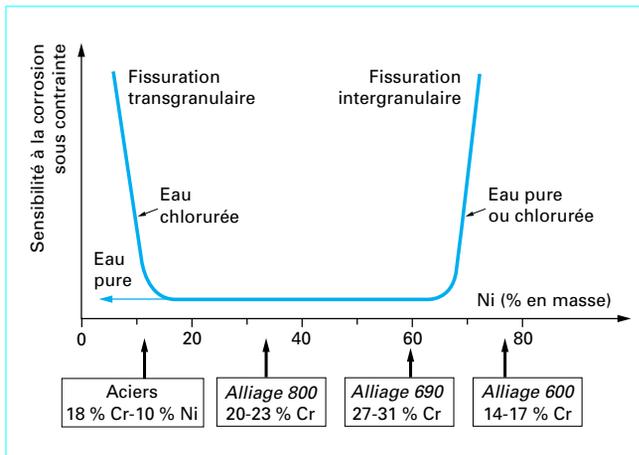


Figure 7 – Influence de la teneur en nickel sur la sensibilité à la fissuration par corrosion sous contrainte à haute température, dans l'eau pure ou chlorurée, d'alliages Fe-17 %Cr-Ni [7]

Cette durée permet d'obtenir une réhomogénéisation de la teneur en chrome de l'alliage au voisinage des carbures et d'éviter ainsi une structure « sensibilisée ». Un tel traitement a été appliqué

industriellement à partir de 1979 à l'ensemble des tubes en *Alliage 600*, pendant que le nouvel *Alliage 690* était mis au point et testé en laboratoire. L'effet bénéfique d'un traitement de précipitation à 700 °C se retrouve en milieu caustique tant sur l'*Alliage 600* que sur l'*Alliage 690*. De ce fait, les tubes en *Alliage 690* sont également traités thermiquement (5 h à 700 °C). On admet généralement que la présence de ces carbures intergranulaires peut ralentir fortement le glissement intergranulaire et donc la vitesse de fissuration dans l'hypothèse où elle serait contrôlée par un tel glissement.

■ Contrainte

Lors d'essais de CSC sur l'*Alliage 600*, dans l'eau à haute température, la durée de vie t_f des éprouvettes peut s'exprimer ainsi :

$$t_f = k\sigma^{-4}$$

avec σ la contrainte appliquée,

k une constante liée à la sensibilité du matériau et aux conditions d'essais.

Cette influence très marquée de la contrainte a donc conduit à réduire les contraintes résiduelles d'extension présentes dans les tubes en *Alliage 600* en utilisant les moyens suivants :

- détensionnement des cintres de petit rayon (2 h à 700 °C) ;
- mise en compression locale des zones de transition de ductage par microbillage ou micromartelage.

L'existence d'une contrainte minimale de fissuration n'est pas clairement établie. Néanmoins des valeurs de l'ordre de 300 N/mm² sont souvent avancées pour l'*Alliage 600*. La contrainte appliquée a pour effet de provoquer le fluage du matériau. Les essais réalisés à vitesse de déformation imposée montrent que c'est plus vraisemblablement ce dernier paramètre qui est la grandeur pertinente à prendre en compte pour caractériser la résistance à la CSC de l'*Alliage 600*.

■ Température

La fissuration par corrosion sous contrainte de l'*Alliage 600* est d'autant plus rapide que la température est élevée ; c'est la raison pour laquelle le phénomène apparaît d'abord sur les jambes chaudes des tubes cintrés, du côté primaire. Si l'on considère une valeur moyenne de 180 kJ · mol⁻¹ pour l'énergie d'activation apparente du phénomène de CSC, cela conduit à une expression du temps à fissuration en fonction de la température de la forme :

$$t_f = k'\sigma^{-4} \exp(22\,000/T)$$

qui correspond à un facteur 2 pour un écart de 11 °C à la température de fonctionnement d'environ 320 °C du circuit primaire.

■ Influence de l'hydrogène

Parmi les espèces chimiques présentes dans le milieu primaire, acide borique, lithine, hydrogène, ce dernier a une influence marquée sur la CSC de l'*Alliage 600*. Cette sensibilité à la fissuration présente un maximum pour une pression partielle d'hydrogène qui correspond à une concentration de 50 mL · kg⁻¹ (TPN : 0 °C, 1 bar). Le potentiel redox imposé par cette concentration en hydrogène correspond sensiblement à celui de l'équilibre Ni/NiO, ce qui pourrait traduire le rôle important de la composition de l'oxyde présent sur l'*Alliage 600*, sur le processus de CSC. On ne peut cependant exclure également un mécanisme où l'hydrogène interviendrait par son rôle fragilisant dans le métal.

■ Influence du lithium

La concentration en lithium dans le circuit primaire a également une influence sur la cinétique de CSC qui augmente avec la teneur en lithium. Toutefois, en raison de sa limitation à 2,2 mg/kg pour contenir le risque de corrosion des gaines de combustible en *zircaloy*, l'impact des fluctuations de la concentration en lithium sur la CSC de l'*Alliage 600* est marginal.

Dans les REP, l'utilisation de l'*Alliage 600* n'est pas limitée au faisceau tubulaire des GV. Autour des années 1990, des fissures

ont été observées sur certains adaptateurs de couvercle de cuve ainsi que sur les piquages d'instrumentation des pressuriseurs. Dans tous les cas, les fuites observées avaient pour origine une fissuration par CSC de l'*Alliage 600* dans les zones de forte contrainte. L'utilisation systématique de l'*Alliage 690* pour le remplacement des pièces endommagées a permis de résoudre le problème.

Certains alliages à haute résistance sont utilisés dans le circuit primaire pour la confection de pièces de boulonnerie. Il faut citer en particulier les broches de centrage des tubes-guides en *Alliage X-750*. À la fin des années 1970, de nombreux cas de fissuration ont été observés sur ces pièces (au nombre de 120 à 150 par réacteur) qui sont soumises à des contraintes mécaniques importantes. Comme l'*Alliage 600* dont la composition est assez voisine, cet alliage de nickel est susceptible de se fissurer sous contrainte dans l'eau à haute température.

Ici encore, une optimisation du traitement thermique (homogénéisation à 1 090 °C, puis durcissement par précipitation 20 h à 700 °C et refroidissement à l'eau) permet d'obtenir une structure métallurgique plus résistante à la CSC, caractérisée par une précipitation fine et semi-continue de carbures intergranulaires Cr₂₃C₆ et une dispersion homogène et fine de phase γ' . Dans ces conditions, le seuil de non-fissuration dans l'eau à 350 °C est voisin de 720 N/mm². Des améliorations ont été apportées dans la conception et le montage des broches afin de minimiser les contraintes et d'obtenir une texture homogène : augmentation des dimensions de la broche, diminution du couple de serrage, grenailage des zones sensibles à la CSC, limitation du resserrement des branches. D'autres alliages, plus résistants à la CSC, comme l'*Alliage 718*, sont en cours d'évaluation.

2.2 Milieu secondaire

2.2.1 Générateur de vapeur

Le côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur (GV) est le point des centrales REP où un environnement chimique défavorable peut le plus facilement être à l'origine de la corrosion du métal. Ceci s'explique par plusieurs raisons (figure 8) :

- l'importante vaporisation d'eau induit une concentration des principaux polluants dans la phase liquide ;
- la présence de zones à circulation d'eau limitée engendre une concentration locale en polluant plus élevée en raison des lois de l'ébullioscopie ;
- l'existence dans le circuit secondaire (également appelé circuit eau-vapeur) des zones (condenseur) à pression inférieure à la pression atmosphérique, en interface avec de l'eau brute de refroidissement, est une source potentielle d'entrée de polluants.

Le GV est le siège d'une importante vaporisation, conformément à son objectif de production de vapeur pour actionner la turbine. Or, la plupart des polluants chimiques, susceptibles de provoquer la corrosion des aciers au contact du fluide secondaire, sont nettement moins solubles dans la vapeur que dans l'eau. À la pression et à la température de fonctionnement du GV, ce coefficient de partage (concentration dans la vapeur/concentration dans l'eau) est de l'ordre de 10⁻⁴ pour les composés ioniques, tel le sodium, qui resteront donc principalement dans la phase liquide. Afin de limiter la corrosion associée à la présence de ces polluants, il est procédé en permanence à des purges de déconcentration de l'eau du secondaire des GV, à un débit de 1 % du débit d'eau alimentaire, ce qui signifie, en première approximation, que les polluants ont une concentration dans la phase liquide des GV 100 fois plus élevée que dans l'eau d'alimentation des GV.

Ce débit de purge correspond à un optimum technico-économique. Pour un débit plus élevé, la perte thermique deviendrait trop importante tandis que pour un débit plus faible, le facteur de concentration des polluants dans l'eau des GV deviendrait trop grand.

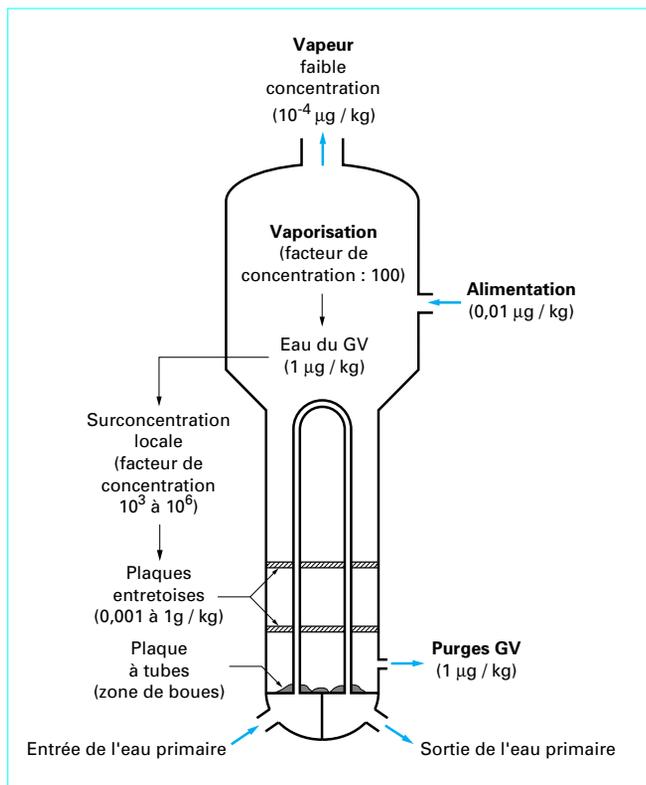


Figure 8 – Concentration type en polluants en divers points du côté secondaire d'un générateur de vapeur

Il existe dans les GV des zones où la circulation de l'eau est entravée. Il s'agit essentiellement, *primo*, des interstices entre les tubes et les plaques entretoises réparties sur la hauteur du faisceau tubulaire, afin d'en assurer le maintien mécanique et, *secundo*, des zones de boues. Les boues sont principalement constituées d'oxydes métalliques provenant de la corrosion généralisée des matériaux de l'ensemble du circuit secondaire qui se déposent par gravité dans le GV. Ces dépôts apparaissent par conséquent surtout sur la plaque à tubes et, dans une moindre mesure, sur les plaques entretoises.

Dans ces zones confinées du GV, la circulation de l'eau étant réduite, le refroidissement du tube est moins efficace. Dans l'interstice, la température T_1 est donc intermédiaire entre la température T_0 du fluide primaire et celle T_2 de l'ensemble de l'eau du GV côté secondaire. La différence ΔT est appelée **surchauffe locale** :

$$\Delta T = T_1 - T_2$$

La concentration en sel (ou polluant) dans l'eau modifie sa courbe de saturation (température d'ébullition en fonction de la pression). Ce phénomène et la surchauffe locale entraînent la possibilité de concentration des polluants.

Ainsi, par exemple, au niveau des plaques entretoises, branche chaude d'un générateur de vapeur de 900 MWe, le ΔT est d'environ 50 °C et peut entraîner une concentration en soude allant jusqu'à 500 g/L.

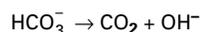
Dans le cycle thermodynamique du circuit eau-vapeur, le condenseur se trouve sous pression réduite. Il est refroidi, selon les centrales, soit par de l'eau de rivière, soit par de l'eau de mer, à grand débit puisque 2/3 environ de l'énergie thermique produite dans le cœur y sont perdus. La conséquence pour la chimie et la

corrosion est que cette eau de refroidissement du condenseur, en raison de son débit, ne peut être déminéralisée.

Tout défaut d'étanchéité au niveau du condenseur provoquera donc une pollution du circuit eau-vapeur, avec une concentration accrue des polluants dans les générateurs de vapeur.

C'est pour cette raison que les tubes de GV ont une teneur en nickel qui leur permet de résister à la corrosion sous contrainte par les chlorures contenus aussi bien dans l'eau de rivière que dans l'eau de mer.

Par contre, ces alliages déjà sensibles à la corrosion sous contrainte en milieu neutre et en présence de contraintes (§ 2.1.4) fissurent d'autant plus rapidement que le milieu est alcalin. La présence de sodium sous forme caustique constitue donc le polluant ennemi n° 1 de ces alliages. Le sodium est également présent dans les eaux de refroidissement du condenseur. Le bicarbonate de sodium présent dans la plupart des eaux de rivière génère de l'hydroxyde de sodium par décomposition thermique et par concentration :



tandis que l'hydrolyse, à haute température, des ions (magnésium essentiellement) contenus dans l'eau de mer génère des ions H_3O^+ moins néfastes pour la corrosion des tubes GV en *Alliage 600* que les ions OH^- .

Cependant, la salinité de l'eau de mer étant bien supérieure à celle de l'eau de rivière, les fuites au condenseur sont plus néfastes, à débit égal, dans les centrales du littoral.

Les principales dégradations des tubes de GV observées côté secondaire apparaissent dans les zones à fortes contraintes (transition de *dudgeonnage*) et/ou à faible circulation avec concentration accrue en polluants (interstices tubes-plaques entretoises, zones de boues). La corrosion intergranulaire consiste en une attaque volumique par dissolution des joints de grains du métal, surtout en milieu caustique. Lorsque des contraintes sont également présentes, on obtient de la fissuration. En pratique, on observe souvent un mélange des deux modes d'attaque [IGA/SCC (*Intergranular Attack - Stress Corrosion Cracking*) dans la terminologie internationale]. Pour en limiter l'ampleur, divers remèdes ont été retenus [9] :

- sur les centrales récentes et pour les GV mis en service à partir de 1990 environ, on a choisi un alliage plus résistant que l'*Alliage 600*. L'*Alliage 690*, à plus forte teneur en chrome, qui résiste parfaitement à la corrosion sous contrainte en milieu primaire non pollué, se comporte également de façon très satisfaisante en milieu faiblement pollué côté secondaire. Par contre, il n'existe pas d'alliage connu à prix raisonnable capable de résister à la corrosion en milieu fortement pollué au niveau du secondaire des GV ;

- sur les centrales et les GV mis en service à partir de 1983, on a modifié le matériau et la géométrie des plaques entretoises, afin d'éviter leur corrosion et de limiter la concentration des polluants dans les interstices tube-plaque ;

- on limite la présence de polluants alcalins et, sur les centrales anciennes les plus affectées, on ajoute de l'acide borique qui neutralise la soude et ralentit la cinétique de corrosion [10] ;

- on adopte un conditionnement chimique et des choix de matériaux du circuit eau-vapeur capables de minimiser la quantité d'oxydes générés et de boues déposées dans les GV. En outre, on procède à des lançages (nettoyage hydraulique avec de l'eau à haute pression) des boues de façon régulière (en général à chaque arrêt pour rechargement).

Outre les composés alcalins, il existe d'autres polluants et environnements chimiques capables de corroder les tubes de GV. Les milieux oxydants sont particulièrement propices à la fissuration, c'est pourquoi on cherche à limiter les entrées d'air, donc d'oxygène, au niveau du condenseur.

Les composés du soufre sont également néfastes, tout particulièrement ceux résultant de la décomposition thermique des résines

échangeuses d'ions utilisées, à basse température, pour la purification de l'eau. De ce fait il convient d'éviter absolument tout passage de fines de résine dans le circuit. Les autres composés les plus néfastes pouvant être présents dans le GV sont :

- les sulfates et les chlorures provenant des eaux de refroidissement ;
- le plomb utilisé lors de certaines opérations de maintenance du circuit secondaire.

Indépendamment de la corrosion intergranulaire sous contrainte de l'*Alliage 600*, les tubes GV peuvent être confrontés, d'après le retour d'expérience international, à d'autres types de dégradations.

La corrosion par piqûres a été évitée jusqu'à ce jour dans la mesure où la présence de polluants est limitée pour d'autres raisons et où la conservation à l'arrêt est effectuée correctement.

En effet, c'est lors de ces périodes d'arrêt, avec interface eau-air, que la formation de piqûres est la plus probable.

La striction des tubes (*denting* dans l'appellation internationale) conséquence de la corrosion généralisée, accélérée en milieu acide, des plaques entretoises en acier au carbone [11], a été la cause de nombreuses dégradations dans le monde, nécessitant des remplacements de GV. En France, comme pour la corrosion par piqûres, la mise en place de spécifications chimiques suffisamment restrictives (§ 3.1.3) a permis d'éviter ce type de corrosion. Cette striction provient du fait que la corrosion généralisée de l'acier au carbone des plaques entretoises transforme le fer en oxyde avec doublement du volume, ce qui provoque l'écrasement du tube au niveau de son passage dans la plaque et la fissuration du tube en présence de contraintes très élevées. En plus de la limitation des polluants à tendance acide (eau de mer en particulier), la modification de conception des plaques entretoises constitue un remède sûr pour les tranches mise en service à partir des années 1983.

Ces plaques sont désormais brochées et en acier au Cr à 13 % en masse.

2.2.2 Circuit secondaire. Corrosion-érosion des aciers au carbone

Outre la corrosion généralisée, notamment en milieu acide, les aciers au carbone (aciers non alliés), présents sur certains composants ou partie de composants du circuit eau-vapeur, peuvent être affectés de corrosion-érosion (**corrosion accélérée par l'écoulement** dans la terminologie internationale).

Ce type de dégradation consiste en une solubilisation de la couche d'oxyde et du métal lui-même au cours du temps, d'où un amincissement qui peut conduire à un éclatement de la tuyauterie si l'épaisseur devient insuffisante. Plusieurs accidents, dont certains mortels, ont été la conséquence de cette corrosion sur des centrales à l'étranger. Les remèdes mis en place en France, notamment l'utilisation de morpholine sur la plupart des tranches, ainsi que l'application d'un programme de surveillance adapté pour les composants sensibles non remplacés, ont permis d'éviter de tels incidents sur le parc EDF.

La corrosion-érosion se produit lorsque trois conditions sont simultanément réunies :

- acier au carbone non allié ;
- vitesse d'écoulement importante ;
- environnement chimique et température défavorables.

La solubilisation du métal est pratiquement supprimée en présence d'une couche d'oxyde protectrice stable telle qu'on en rencontre sur les aciers inoxydables. Mais, il n'est pas nécessaire de recourir à des aciers à 13 % en masse de chrome pour supprimer le phénomène qui est totalement absent même sur les aciers faiblement alliés à 2,25 % de chrome. En pratique, même à très faible teneur, certains éléments métalliques résiduels dans le fer de l'acier au carbone, sans y être ajoutés spécifiquement, peuvent

apporter une certaine protection. Ainsi, même 0,1 % Cr diminue significativement la cinétique d'élimination du métal de base. La prédiction de la vitesse de corrosion sur les installations existantes doit donc tenir compte de la teneur résiduelle en chrome et, le cas échéant, en cuivre et en molybdène.

La vitesse d'écoulement du fluide est un facteur prépondérant dans le phénomène puisque l'on est confronté à une solubilisation de la couche d'oxyde et du métal dans la phase liquide au contact. Sitôt que la solution est saturée en ion ferreux, la dissolution est stoppée. Par conséquent, un renouvellement rapide de l'eau en surface favorisera une mise en solution par apport d'eau non saturée en Fe^{++} . Ce ne sont donc que dans les zones en eau ou diphasiques (eau-vapeur) à vitesse élevée que la perte de métal devient importante : 0,7 g/cm² en 1 000 h avec une vitesse du fluide de 10 m/s.

D'autres facteurs hydrauliques ont une influence sur la perte d'épaisseur : nature de l'écoulement, turbulences, coudes, rugosité du métal, etc. On peut ainsi remédier localement au phénomène en mettant des protections internes dans les zones d'impact ou à forte vitesse. La corrosion-érosion ne se produisant qu'en milieu aqueux, les tuyauteries ne contenant que de la vapeur sont indemnes. Un remède possible consiste donc à sécher la vapeur par des soutirages d'eau ou ajout de séparateurs.

La température est un des paramètres importants avec un phénomène se produisant habituellement entre 100 et 280 °C et une cinétique de corrosion-érosion maximale vers 150 °C.

Enfin, le milieu chimique a un impact direct sur la corrosion-érosion au travers de la solubilité des ions ferreux et de l'oxyde de fer, hématite Fe_2O_3 ou magnétite Fe_3O_4 selon les cas.

Le paramètre sur lequel on pourra intervenir le plus facilement est le pH de la solution au contact du fluide. La solubilité des ions ferreux étant d'autant plus faible que le pH est élevé, on ralentira le phénomène par accroissement de l'alcalinité de la phase liquide à la température de fonctionnement. Ceci est obtenu (cf. § 3.1.3) soit par augmentation de la concentration en réactif alcalin lorsque les autres matériaux présents dans le circuit eau-vapeur le permettent, soit par la sélection d'un réactif dont l'alcalinité à température élevée (là où se produit le phénomène) est suffisante. Ainsi, l'utilisation de morpholine constitue le remède chimique sélectionné pour la plupart des tranches REP en France depuis 1983.

L'oxyde de fer en surface du métal sera d'autant plus stable et protecteur que le milieu n'est pas trop réducteur, car l'hématite Fe_2O_3 obtenue en milieu plus oxydant est moins soluble que la magnétite Fe_3O_4 . Un remède pourrait consister à laisser un peu d'air, donc d'oxygène, pénétrer par le condenseur dans le circuit eau-vapeur. Cependant, les conséquences pour la fissuration des tubes de générateurs de vapeur (GV) en *Alliage 600* seraient inacceptables. On se contente donc de limiter le caractère réducteur du milieu par une concentration modérée en agent réducteur, l'hydrazine (cf. § 3.1.3).

Les composants concernés par le phénomène de corrosion-érosion sont essentiellement les tuyauteries de purge des réchauffeurs, les soutirages vapeur, le poste d'eau d'alimentation normale et auxiliaire des GV, les circuits de condensats et certaines parties internes supérieures du GV.

2.2.3 Condenseur

Il existe actuellement trois grandes catégories de matériaux pour les tubes de refroidissement du condenseur principal.

- les **alliages cuivreux**, en raison de leur bonne conductibilité thermique, ont été largement utilisés, mais diverses dégradations sont rencontrées sur les laitons (alliages cuivre-zinc) ;

- les **aciers inoxydables austénitiques** type 304 L ou plus récemment 316 L, et dans quelques cas les aciers inoxydables ferritiques (18 % Cr), ont remplacé les alliages cuivreux sur les centrales récentes et lors des réparations, afin d'éviter la présence de

cuivre très pénalisante dans le circuit eau-vapeur (cf. § 3.1.3) et de diminuer la probabilité de fuite au condenseur en raison des diverses dégradations rencontrées sur les laitons ;

— le **titane** présente le meilleur comportement permettant d'éviter des fuites trop nombreuses en service, mais son coût en a limité l'usage au seul cas où sa présence s'avérerait nécessaire (jusqu'en 2000 uniquement sur les centrales refroidies à l'eau de mer ou d'estuaire). Les données économiques récentes et la plus faible épaisseur requise pour les tubes en titane (0,5 mm au lieu de 0,6 mm pour l'acier inoxydable et 0,8 mm pour le Cu-Ni) rendent plus abordable ce type de condenseur.

Les corrosions qui peuvent survenir au niveau du condenseur ont deux conséquences principales :

— l'endommagement du condenseur, qui à terme peut nécessiter son remplacement ;
— les fuites qui laissent entrer l'eau brute de refroidissement (eau de rivière ou eau de mer) dans le circuit secondaire qu'elle vient polluer de façon inacceptable pour les tubes de GV même pour des débits faibles en eau douce (à partir d'environ 10 L/h) et extrêmement faibles en eau de mer (à partir de 0,1 L/h environ).

■ Les **principaux types de dégradations** que l'on peut rencontrer sur les condenseurs dépendent évidemment du matériau, sauf en ce qui concerne les dégradations d'origine mécanique côté vapeur : érosion par la vapeur, fatigue par vibration et usure par frottement entre tubes.

● Les **laitons** sont affectés :
— de corrosion-érosion qui se produit côté eau brute suite à une dépassivation du métal ;
— d'abrasion mécanique ;
— de corrosion ammoniacale suite à la dissolution du cuivre par formation d'un complexe avec l'ammoniaque ou les autres réactifs de conditionnement alcalin (amines) du circuit eau-vapeur ;
— de corrosion par fissuration sous l'effet des contraintes résiduelles de fabrication des tubes et de mise en œuvre du condenseur (dudgeonnage).

● Les **aciers inoxydables** sont sensibles, dans certains cas, à la corrosion par piqûres. Elle est apparue sur certains condenseurs refroidis à l'eau douce soit lors du fonctionnement en puissance, soit lors des phases d'arrêt où l'on peut rencontrer des zones d'eau stagnante avec aération différentielle et développement d'une corrosion par effet de crevasse. Lorsque de l'acier inoxydable est sélectionné, on utilise de l'acier 316 L, la présence de molybdène améliorant la résistance à la corrosion.

● Le **titane** n'est à ce jour susceptible d'être affecté que d'hydruration lorsqu'une protection cathodique des plaques à tubes est mise en œuvre de façon non automatisée, avec des dérivés de potentiel significatives (-1,3 à -1,4 V). Une protection cathodique est nécessaire sur les condenseurs comportant des plaques à tubes en alliage cuproaluminium où le couplage avec un métal plus noble, le titane des tubes, provoque la corrosion. L'hydruration du titane ne modifie ses propriétés mécaniques que si elle affecte plus de 10 % de l'épaisseur du tube. Une solution peut consister à choisir des plaques en acier au carbone revêtu de titane, auquel cas la protection cathodique n'est plus nécessaire.

● Les **alliages cuivreux** présentent un inconvénient pour l'environnement, car la dissolution du cuivre conduit à des concentrations peu souhaitables bien que faibles en aval dans les eaux de rivière.

Par contre, il convient de signaler que le remplacement progressif des tubes de condenseur en alliages cuivreux, qui est un métal bactériostatique (empêchant la création d'un biofilm), par des tubes en acier inoxydable a fait émerger un autre problème d'environnement, avec l'apparition d'amibes pathogènes qui se développent dans les eaux des circuits de refroidissement semi-ouverts (avec tours de réfrigération) lorsque la température, en période estivale, est la plus élevée.

L'élimination de ces amibes nécessite l'injection de biocides chlorés du type eau de Javel ou monochloramine qui, aux concentrations requises, sont également indésirables pour l'environne-

ment aquatique. L'alternative d'élimination par traitement ultraviolet est à l'essai.

Il n'existe donc aucun matériau idéal pour les condenseurs des centrales en eau douce, où les rejets chimique et bactériologique dans la rivière en période d'étiage estival ont des conséquences plus importantes qu'en bord de mer. Un autre alliage, Cu-Ni 30, est actuellement envisagé car il présente un bon compromis : résistance à la corrosion, effet bactériostatique peut-être suffisant, faible relâchement de cuivre. Toutefois, un tel condenseur est actuellement plus onéreux que ceux tubés en acier inoxydable ou même en titane.

Le compromis se fera entre les moindres nuisances suivantes : étanchéité à long terme, rejets de cuivre, injections de biocides chimiques dans la rivière, présence modérée d'amibes pathogènes en été, coût.

3. Chimie de l'eau dans les REP

3.1 Préparation et spécification de l'eau des circuits REP

3.1.1 Eau d'appoint

De l'**eau déminéralisée** est préparée en grande quantité sur chaque centrale nucléaire afin de remplir les circuits et les bâches ou d'y faire des appoints compensant les pertes volontaires ou involontaires. Cette eau doit être de très haute pureté chimique afin d'éviter la corrosion des circuits et de minimiser la radioactivation.

Les **pertes volontaires** concernent, par exemple, les renouvellements partiels d'eau d'un circuit dans le but d'abaisser la concentration de certains polluants que l'on ne peut pas éliminer par d'autres moyens ou la concentration d'un réactif de conditionnement si cela s'avère nécessaire pour mieux ajuster le conditionnement du circuit.

Les **pertes involontaires** concernent principalement, en volume, celles du circuit eau-vapeur, pour lequel il existe, par exemple, des zones d'extraction au condenseur. Les pertes du circuit eau-vapeur, pour une tranche de 900 MWe, sont d'environ 5 t/h, soit 0,1 % du débit.

Pour l'ensemble des circuits, on cherche à limiter les pertes et les appoints pour des raisons économiques et environnementales de façon à minimiser les effluents. On préférera donc, chaque fois que cela est possible, ajuster la concentration en réactifs de conditionnement et éliminer les polluants des circuits en utilisant des systèmes de purification composés, en général, de filtres et de résines échangeuses d'ions.

■ La **préparation de l'eau de très haute pureté** comporte deux phases, les traitements physiques et la déminéralisation.

Les **traitements physiques** dépendent des caractéristiques physico-chimiques de l'eau à traiter et de la technologie retenue. Parmi ces traitements, on peut rencontrer : chloration (eau de Javel), préfiltres, clarificateur-décanteur (ou clarificateur-flottateur ou décarbonateur-floculateur), filtres à sables, déchloration au bisulfite de sodium, stockage d'eau filtrée.

Une **déminéralisation** sur résines échangeuses d'ions comporte un chaînage dépendant également des caractéristiques salines de l'eau à traiter, de l'ancienneté de l'installation et des évolutions technologiques.

De façon générale, le chaînage comporte des échangeurs d'ions anioniques et cationiques.

Actuellement, les installations comportent un nombre restreint d'échangeurs, cation fort suivi d'anion fort puis lit mélangé, afin de réduire le nombre de bidons, donc les coûts d'investissement et de simplifier l'exploitation de l'installation. Dans ce cas, le lit mélangé, en fin de chaîne, est un mélange de résines anionique et cationique qui assure à chaque niveau du bidon une eau neutre et une meilleure élimination des ions qu'une succession de résines cationique et anionique.

Les principales exigences requises pour l'eau déminéralisée sont données dans le tableau 2 :

Tableau 2 – Principales exigences requises pour l'eau déminéralisée		
Paramètre	Valeur attendue	Valeur limite
Conductivité à 25 °C..... (µS/cm)	0,1 (1)	< 0,2
Sodium.....(µg/kg)	< 1 (2)	< 2
Chlorures.....(µg/kg)	< 2	
Silice.....(µg/kg)		< 20

(1) La **conductivité** est une mesure électrique représentative de la quantité totale d'ions en solution dans l'eau, donc de la pureté ionique globale de l'eau. La pureté absolue d'une eau à 25 °C correspond à $H^+ = OH^- = 10^{-7}$ mol/L, soit une conductivité de 0,055 µS/cm (résistivité 18 MΩ · cm).

(2) Afin d'illustrer la qualité requise en sodium, la valeur de 1 µg/kg correspond à 1 g de sodium dans une piscine de 50 × 10 × 2 m.

L'industrie nucléaire est donc probablement la seule à produire de telles quantités d'eau avec une aussi grande pureté.

3.1.2 Eau du circuit primaire

L'eau du circuit primaire contient en premier lieu de l'acide borique dont l'isotope 10 du bore sert d'absorbant neutronique, en raison de sa section de capture des neutrons très élevée (755 barn à 0,025 eV).

L'acide borique est acceptable dans l'eau du circuit primaire car c'est un acide faible à basse température (pH à 25 °C de l'ordre de 4 pour des solutions concentrées) et encore plus faible à haute température ; de plus, il ne génère pas de corrosion des aciers du circuit primaire comme d'autres anions du type chlorure. En outre, l'acide borique est soluble et stable en température. Sa concentration initiale, de l'ordre de 1 200 mg/kg (en bore), varie selon le type de combustible nucléaire. On fait décroître régulièrement cette concentration au cours du cycle pour compenser l'épuisement du combustible.

Le premier objectif pour le circuit primaire est de minimiser la corrosion généralisée des alliages présents non pas tant pour assurer l'intégrité du circuit que pour maîtriser la radioactivation. En effet, la corrosion généralisée ne concerne qu'une infime partie de l'épaisseur des parois du circuit primaire qui doit résister à une pression nettement supérieure à la pression de service de 150 bar environ. Cette perte d'épaisseur est négligeable pour l'intégrité mécanique des composants. Par contre, pour minimiser la quantité d'ions radioactifs, il convient de se placer à un pH légèrement alcalin.

Parmi les agents alcalins, l'hydroxyde de lithium 7 a été retenu pour diverses raisons :

- pas de produit d'activation en quantité inacceptable, sous réserve d'utiliser du lithium enrichi à 99,9 % en lithium 7, car le lithium 6 produit du tritium par réaction ${}^6\text{Li} (n, \alpha){}^3\text{H}$;
- solubilité et stabilité suffisantes ;
- risques modérés de concentration locale ;

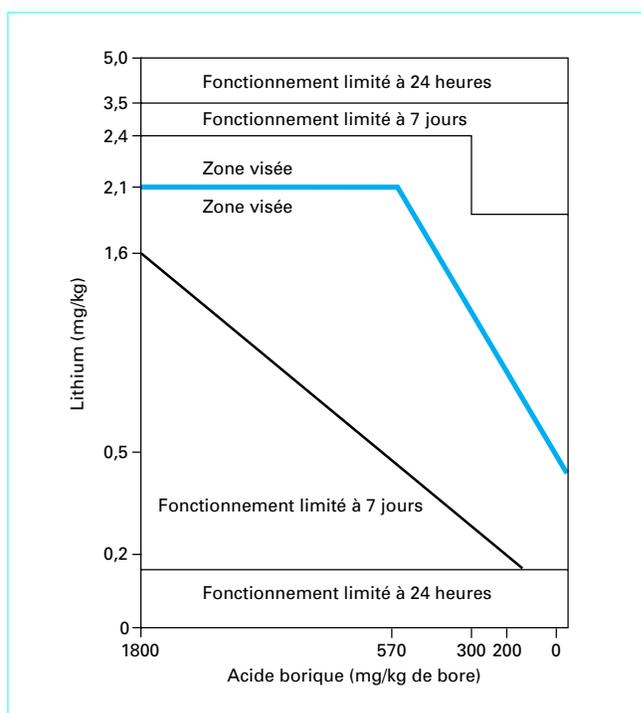


Figure 9 – Spécification chimique applicable pour le lithium dans le circuit primaire, en fonction de la teneur en bore [12]

— déjà présent dans le circuit par réaction ${}^{10}\text{B} (n, \alpha){}^7\text{Li}$, ce qui simplifie le conditionnement.

La concentration en lithium (LiOH) est ajustée de façon décroissante (2,1 à 0,5 mg/kg de Li) en fonction de la teneur en bore, afin de maintenir, autant que faire se peut, un pH constant à la température de fonctionnement du circuit (figure 9).

À 300 °C, le pH de neutralité de l'eau est de 5,65 et on a choisi un pH alcalin de moindre corrosion de 7,2. Ce pH a été établi à partir :

- de codes de calculs modélisant la corrosion généralisée des divers matériaux et le transport des produits de corrosion ;
- du retour d'expérience français et international à différents pH.

Toutefois, en début de cycle, le pH à 300 °C est légèrement inférieur à 7,2 car la concentration maximale autorisée en lithium est de 2,2 mg/kg pour limiter les éventuels risques de concentration locale en lithium à la surface de la gaine de combustible, notamment s'il existe des dépôts et de l'ébullition nucléée. L'objectif est d'éviter toute possibilité de corrosion de la gaine de zircaloy en milieu alcalin. On ajoute enfin, dans le circuit primaire, de l'hydrogène afin d'éliminer l'oxygène formé par radiolyse de l'eau et qui serait néfaste pour la corrosion des aciers à haute température.

La concentration d'hydrogène dans l'eau est régulée à 25-50 mL/kg (TPN) d'eau au moyen d'un ballon connecté sur un circuit en dérivation et au-dessus duquel on maintient une pression d'hydrogène gazeux. Lorsque le réacteur est mis à l'arrêt puis que la cuve est ouverte, l'eau est aérée. Au redémarrage, on commence par éliminer l'oxygène par ajout d'hydrazine, avant de rétablir la pression d'hydrogène.

Dans le circuit primaire, on spécifie des concentrations maximales pour diverses impuretés ainsi que pour le lithium, conformément au tableau 3 [12] :

Tableau 3 – Spécifications relatives à la concentration limite de certaines espèces chimiques du circuit primaire

Paramètre (unité)	Valeur limite	Objectif
Oxygène (mg/kg)	< 0,1	Éviter la fissuration sous contrainte des aciers inoxydables
Chlorures..... (mg/kg)	< 0,15	
Fluorures (mg/kg)	< 0,15	
Lithium (mg/kg)	< 2,2	Éviter la corrosion des gaines de combustible
Silice (mg/kg)	< 1,0	Éviter les dépôts très insolubles sur les gaines de combustible, créant des points chauds
Calcium (mg/kg)	< 0,05	
Aluminium (mg/kg)	< 0,05	
Magnésium (mg/kg)	< 0,05	

En pratique, le circuit primaire étant sous une pression supérieure à celle des circuits avec lesquels il est en interface, il n'existe guère de risque de pollution, pour autant que la qualité des réactifs qui y sont introduits soit correcte, ce qui est garanti par une organisation qualité en amont. Le principal risque pourrait provenir des relâchements de résines d'échangeuses d'ions utilisées pour la purification et la régulation du conditionnement (bore, lithium) du circuit primaire. Pour éviter tout risque, on utilise des résines de qualité nucléaire que l'on ne régénère pas ; on n'est donc pas amené à utiliser des réactifs de régénération concentrés. Lorsque leur efficacité devient insuffisante, elles sont remplacées par des résines neuves.

Les divers circuits des centrales et surtout le circuit primaire sont exploités de telle façon que les pertes d'eau et les rejets dans le milieu externe soient minimales pour des raisons tant économiques qu'environnementales.

Ainsi, l'eau du circuit primaire est purifiée par résines échangeuses d'ions et filtres tandis que les effluents liquides du circuit primaire sont traités sur un évaporateur. Les distillats (eau pure) et condensats (eau avec acide borique) sont recyclés dans la mesure du possible, c'est-à-dire si leurs caractéristiques chimiques sont conformes aux spécifications de l'eau d'appoint au circuit primaire. Dans certains cas, des rejets sont cependant réalisés pour renouveler l'eau et diminuer la concentration de certains éléments peu ou pas éliminables par purification. Il s'agit principalement du tritium, et occasionnellement de la silice.

3.1.3 Circuit secondaire

Les spécifications chimiques du circuit eau-vapeur concernent deux points essentiels :

- la nature et la concentration des réactifs alcalins et réducteurs que l'on ajoute pour se placer dans les conditions de moindre corrosion des divers matériaux présents dans le circuit ;
- la limitation des polluants qui se concentrent dans le générateur de vapeur (GV) et peuvent facilement provoquer la corrosion des tubes (cf. § 2.2.1).

Le type du conditionnement du circuit eau-vapeur sur le parc français est le même que sur la quasi-totalité des centrales REP dans le monde : il s'agit du **conditionnement « volatil »**, ce qui signifie que les réactifs alcalins injectés sont exclusivement volatils, par opposition au conditionnement avec des réactifs dit « solides » autrefois utilisés sur les centrales thermiques à flamme ou certaines centrales nucléaires à l'étranger.

Le **principal réactif « solide »** utilisé a été le phosphate de sodium (mélange bi et trisodique) qui avait l'avantage d'assurer un tampon chimique de pH en cas de pollution, mais présentait l'inconvénient inacceptable de se concentrer avec l'eau dans le GV, de réagir avec le métal et les dépôts, donc de créer localement des pH trop acides ou trop alcalins corrodant les tubes de GV.

À l'inverse, le conditionnement volatil ne comporte que des espèces dont la solubilité dans la vapeur est proche de celle dans l'eau, d'où une concentration en réactif et un pH sensiblement constants dans l'ensemble du circuit. L'inconvénient de ce choix est que le réactif n'est pas capable de neutraliser les éventuels polluants présents qui se concentrent dans le GV, car le réactif ne s'y concentre pas simultanément.

En France, deux réactifs alcalins sont utilisés : l'ammoniaque (NH₄OH) et la morpholine (amine de formule C₄H₉NO). Dans d'autres pays et en France à titre d'essai, d'autres amines sont également utilisées. La principale est l'éthanolamine, C₂H₇NO.

■ Les **principaux critères de sélection du réactif et de sa concentration**, donc du pH, sont les suivants [13] :

● **Alliages cuivreux**

Lorsque le circuit secondaire contient des alliages cuivreux, notamment pour les tubes de condenseur et les réchauffeurs basse pression des centrales construites jusqu'à la fin des années 1980, il n'est pas envisageable de fonctionner à un pH à 25 °C supérieur à 9,2, car il se produit une corrosion ammoniacale des alliages cuivreux aussi bien par l'ammoniaque que par d'autres amines (cf. § 2.2.3). Dans ce cas, le pH à 25 °C dans le condenseur et l'eau alimentaire des GV est réglé à 9,2 ± 0,1.

● **Aciers au carbone**

La présence d'aciers au carbone (non alliés) sensibles au phénomène de corrosion-érosion (cf. § 2.2.2) implique de fonctionner avec un pH à la température de fonctionnement le plus élevé possible, de préférence > 6 à 270 °C, soit légèrement alcalin compte tenu du pH de neutralité de l'ordre de 5,65.

● **Aciers inoxydables, titane**

Le pH de moindre corrosion des aciers inoxydables est légèrement alcalin. Un pH suffisamment élevé permet de réduire leur corrosion généralisée, donc la quantité d'oxydes générés, véhiculés vers les GV où ils se concentrent et se déposent, diminuant le transfert thermique et créant des zones de concentration des polluants néfastes. Le titane ne comporte pas d'impératif de pH.

● **Coût, environnement**

Afin de limiter les coûts d'exploitation et les rejets dans l'environnement associés notamment aux résines de purification de l'eau de la purge des GV, il est préférable de fonctionner à une concentration molaire modérée pour le réactif de conditionnement.

● Ainsi, compte tenu des caractéristiques chimiques des divers réactifs, les **choix retenus** sont indiqués dans le tableau 4 [12] :

Tableau 4 – Choix du conditionnement volatil en fonction des matériaux du circuit secondaire

Conditionnement circuit secondaire	Présence d'alliages cuivreux	Absence d'alliages cuivreux
Réactif alcalin, pH à 25 °C	morpholine 9,2 ± 0,1 ou autre amine 9,2 ± 0,1	morpholine 9,5 à 9,8 ou ammoniaque 9,7 ± 0,1
Réactif réducteur hydrazine N ₂ H ₄	> 10 µg/kg	50 à 100 µg/kg

La morpholine, pour un pH à 25 °C de 9,2 permet d'obtenir un pH à haute température nettement supérieur à celui obtenu avec l'ammoniaque si le même pH_{25°C} est retenu. Par ailleurs, le coefficient de partage de la morpholine K_D = 1 (concentration phase aqueuse/concentration phase vapeur = 1) permet d'obtenir une concentration et un pH satisfaisant dans l'ensemble du circuit eau-vapeur.

L'ajout d'hydrazine est destiné à obtenir un milieu réducteur et à limiter la fissuration des tubes de GV. En présence d'alliages cuivreux, la teneur en hydrazine est limitée car l'excès de réactif se

décompose thermiquement en ammoniac indésirable pour la corrosion du cuivre.

En l'absence d'alliages cuivreux, on choisit une concentration optimale en hydrazine de 50 à 100 µg/kg dans l'eau alimentaire :

- suffisamment élevée pour obtenir un milieu réducteur pour les tubes GV ;
- modérée pour ne pas accroître la corrosion-érosion des aciers au carbone ;
- pas trop élevée pour diminuer les coûts de fonctionnement et les rejets associés aux résines de purification de l'eau à la purge des GV.

■ Les **principaux paramètres chimiques** spécifiés pour le contrôle des polluants dans le circuit secondaire sont :

- l'oxygène au condenseur, provenant des entrées d'air à ce niveau ;
- le sodium et la conductivité cationique à la purge du générateur de vapeur pour les entrées d'eau brute (mer ou rivière) de refroidissement au condenseur ou les pollutions par les circuits de refroidissement auxiliaires conditionnés au phosphate trisodique.

L'**oxygène** est contrôlé au condenseur, car il est consommé en partie dans le circuit d'eau alimentaire pour former des oxydes métalliques, véhiculés dans les GV où ils augmentent les risques de fissuration des tubes. La valeur limite en oxygène est de l'ordre de 5 à 10 µg/kg au condenseur, ce qui correspond à de très faibles entrées d'air.

Afin de diminuer la concentration en oxygène dans l'eau d'alimentation des GV, une bêche dégazante a été incorporée entre les réchauffeurs basse pression et haute pression des tranches du type CP2 (les dernières de 900 MW), 1 300 MW et N4 (1 450 MW). Les 24 premières tranches 900 MW (CP0 et CP1) n'ont donc pas cette bêche.

Les autres polluants solubles et concentrables sont suivis à la purge des GV car c'est seulement là qu'ils sont quantifiables, en raison de la concentration environ 100 fois plus élevée dans l'eau de déconcentration des GV que dans l'eau alimentaire (cf. § 2.2.1).

Le **sodium** est limité à de très basses valeurs, car il est particulièrement néfaste envers la corrosion intergranulaire des tubes de GV en *Alliage 600* (§ 2.2.1).

La **conductivité cationique**, mesure de conductivité électrique après passage sur une résine échangeuse de cation, permet d'évaluer l'ensemble des polluants anioniques (chlorure, sulfate, acide organique en particulier), après élimination des réactifs de conditionnement qui créent un bruit de fond de conductivité si l'eau n'est pas passée sur résine. L'avantage de cette mesure est d'être simple, fiable et de donner une vision globale de la pureté de l'eau pour l'ensemble des polluants éventuellement présents.

Différentes valeurs limites sont spécifiées sur le parc français pour ces deux paramètres à la purge des GV, lors du fonctionnement à une puissance supérieure à 25 % de la puissance nominale, c'est-à-dire lorsque le flux thermique provoque la concentration locale des polluants. À chaque couple de valeurs est associée une durée de fonctionnement autorisée (figure 10).

La **zone 1** est la zone de fonctionnement normal en l'absence de pollution significative.

La **zone 2** est une zone de fonctionnement admissible, mais non souhaitable de façon permanente. Dans ce cas, il convient d'identifier la nature des polluants et d'y remédier dès que possible en fonction de leur origine, leur nocivité et des possibilités de localiser leur source.

La **zone 3** permet, en une semaine, de rechercher et localiser l'origine de la pollution et d'y remédier, en procédant si nécessaire à une baisse de charge qui peut avoir lieu en fin de semaine lorsque la demande en électricité sur le réseau est moindre.

La **zone 4** permet, de façon similaire à la zone 3, d'attendre le soir pour procéder à une baisse de charge.

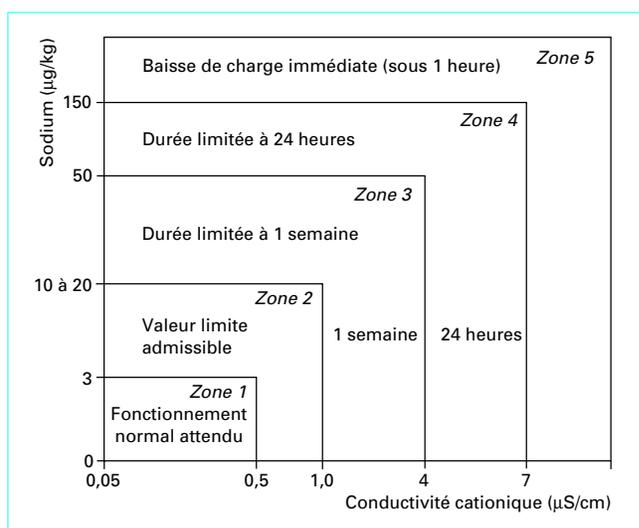


Figure 10 - Zones de fonctionnement en puissance ($P > 25\% PN$) spécifiées à la purge des générateurs de vapeur pour le sodium et la conductivité cationique [12]

Enfin, si les caractéristiques se trouvent en **zone 5**, il est impératif de procéder immédiatement (sous un délai inférieur à 1 heure) à une baisse de charge pour stopper le processus de concentration des polluants dans le GV et les risques de corrosion associés.

De façon générale, les limites des zones ont été définies en fonction du retour d'expérience français et international en matière de dégradation des GV en service, des résultats d'essais de laboratoire sur la nocivité des polluants, de la faisabilité industrielle, de la disponibilité des tranches, des coûts de maintenance associés aux dégradations par corrosion et surtout des risques de ne plus maintenir l'intégrité de la deuxième barrière (tubes GV) du circuit primaire.

En **zone 5**, le retour d'expérience international a montré qu'il était préférable de perdre de la production d'électricité pendant 1 jour que de dégrader les tubes GV à un point tel que le changement des GV sera requis à court terme (quelques années) avec un coût de plusieurs centaines de fois supérieur à la perte de production d'électricité.

■ Afin de se prémunir contre les faibles entrées d'eau de refroidissement au condenseur lors du fonctionnement en puissance ou les autres pollutions qui peuvent y être présentes au démarrage, certains exploitants étrangers ont choisi d'ajouter une **installation de traitement des condensats**. Elle permet de purifier l'eau en provenance du condenseur sur des résines échangeuses d'ions avant de l'envoyer vers les GV. Il s'agit d'un choix technico-économique propre à chaque exploitant, basé sur les avantages et inconvénients de disposer de cette installation.

Avantages :

- permet de continuer à fonctionner avec des entrées d'eau de rivière ou avec des entrées d'eau de mer de faible débit ;
- permet d'éliminer la pollution en eau de mer de fort débit si la tranche est arrêtée rapidement ;
- permet de purifier l'eau au démarrage.

Inconvénients :

- ne permet pas de continuer à fonctionner avec des entrées d'eau de mer de débit élevé ;
- induit des coûts d'investissement et d'exploitation élevés pour une utilisation occasionnelle ;
- nécessite de régénérer les résines échangeuses d'ions ce qui augmente les coûts d'exploitation (main-d'œuvre et réactifs), les

effluents chimiques et surtout les risques de pollution des GV par les fines (débris) de résines et les réactifs de régénération en cas de fausse manœuvre.

Une telle installation de traitement des condensats à plein débit existe sur environ la moitié des centrales américaines et belges, la totalité des centrales japonaises, sur Koeberg (Afrique du Sud), Daya Bay (Chine), Sizewell (UK), mais pas en Allemagne, Suède, Suisse ou France. La France a décidé de placer des condensateurs en titane sur ses tranches en bord de mer (§ 2.2.3) et d'investir ainsi dans un condenseur étanche plutôt que dans une installation de traitement des condensats présentant de nombreux inconvénients.

3.1.4 Eau des circuits auxiliaires

Les centrales REP comportent divers circuits auxiliaires, le plus souvent des circuits de refroidissement intermédiaires. Ces circuits sont tous conditionnés avec un inhibiteur de corrosion à un pH alcalin de moindre corrosion. L'inhibiteur de corrosion retenu, compatible avec les matériaux en présence, notamment les aciers au carbone non alliés en présence d'air, est le phosphate trisodique Na_3PO_4 , à une concentration de 100 à 500 mg/kg en PO_4 . Le pH à 25 °C de 11,0 à 11,5 est suffisamment alcalin pour limiter la corrosion.

Le phosphate a été retenu car les autres inhibiteurs sont soit moins efficaces (molybdates), soit interdits de rejet dans l'environnement (chromate). En outre, le retour d'expérience obtenu de longue date avec le phosphate trisodique est satisfaisant.

3.2 Contrôle en ligne, maintien des spécifications chimiques

La philosophie retenue en France est de limiter les analyses chimiques réalisées en centrale à celles strictement nécessaires pour s'assurer du bon conditionnement et de l'absence de polluants pouvant avoir des conséquences dommageables. La préférence est donnée, chaque fois que cela est possible et utile, à des contrôles en continu par des automates chimiques plutôt qu'à des analyses réalisées manuellement en laboratoire sur des prélèvements.

■ Les **contrôles en continu** présentent les avantages suivants :

- une indication est immédiatement retransmise en salle de commande en cas de pollution importante nécessitant une baisse de charge immédiate de la tranche. Ainsi, grâce à une redondance d'automates et à des recoupements d'indications, les opérateurs peuvent valider immédiatement la réalité de la pollution et baisser la charge sans attendre une vérification par les chimistes en laboratoire. L'exemple type est le cas d'une pollution importante du circuit secondaire via le condenseur avec augmentation du sodium et de la conductivité cationique dans les générateurs de vapeur, là où les polluants se concentrent le plus dans le circuit (§ 3.1.3). La rapidité de la réaction permet de stopper immédiatement le processus de concentration des polluants associés aux flux thermiques (séquestration), de limiter les éventuels dommages ultérieurs et de diminuer le temps nécessaire à l'élimination ultérieure des polluants avant de redémarrer l'installation ;

- le suivi de l'évolution du paramètre permet de détecter une faible pollution, à un niveau proche de la limite de détection, contrairement aux mesures sur des échantillons prélevés au cours du temps ;

- le temps passé est moindre.

■ Les **contrôles réalisés par automates chimiques** concernent essentiellement :

- le bore dans le circuit primaire (RCP) pour le contrôle de la réactivité neutronique ;

- l'hydrogène dans RCP pour compenser la radiolyse de l'eau et maintenir une eau exempte d'oxygène ;

- le pH et l'hydrazine du circuit secondaire pour le contrôle de son bon conditionnement ;

- l'oxygène dans le circuit secondaire (condenseur et eau alimentaire), pour vérifier l'absence d'entrée d'air ;

- le sodium et la conductivité cationique dans le circuit secondaire (purge des générateurs de vapeur et condenseur) pour détecter les pollutions éventuelles ;

- l'eau recyclée dans les divers circuits après purification sur résines échangeuses d'ions ;

- le sodium et la conductivité totale de l'eau déminéralisée préparée sur site pour remplissage et appoints dans les réservoirs et circuits de l'ensemble de la centrale ;

- la conductivité électrique de l'eau du stator pour vérifier l'absence de polluants et de risque de court-circuit.

Toutefois, de nombreuses analyses manuelles sont réalisées sur des échantillons, à des périodicités variables selon les besoins.

4. Conclusion

Le contrôle chimique des différents circuits d'une centrale REP a pour principal objectif d'en limiter la corrosion des matériaux dans le double but d'assurer la sûreté de l'installation et d'en permettre un fonctionnement durable sans avoir à procéder à des interventions coûteuses. En effet, pour garantir l'intégrité des trois barrières (gaine combustible, circuit primaire et enceinte de confinement) empêchant la radioactivité du combustible nucléaire d'être disséminée à l'extérieur du bâtiment réacteur, il est pratiqué des contrôles non destructifs à chaque arrêt. Ils sont destinés à vérifier qu'aucune dégradation ne viendra mettre en cause l'intégrité d'une des barrières jusqu'au prochain contrôle (objectif sûreté) et qu'il ne se produira pas d'incident obligeant l'exploitant à arrêter inopinément l'installation en cours de cycle (objectif économique).

À ce jour (fin 2000) il ne s'est jamais produit d'incident grave, et *a fortiori* d'accident, sur les 58 tranches des 19 centrales REP françaises en service, ce qui montre que le retour d'expérience international a permis d'en optimiser le fonctionnement.

Dans les différents circuits, le contrôle chimique a deux objectifs :

- déterminer la nature et la concentration des réactifs de conditionnement à ajouter à l'eau déminéralisée pour se placer dans les conditions de moindre corrosion, qui sont en général un milieu faiblement alcalin ;

- préciser la concentration maximale admissible pour les polluants susceptibles d'être présent dans chaque circuit et d'y engendrer un processus de corrosion indésirable.

Le premier objectif consiste essentiellement, pour le circuit primaire, à maintenir un pH constant afin d'obtenir une corrosion généralisée des aciers inoxydables extrêmement faible et, par là même, une moindre présence de produits de corrosion radioactifs générant des débits de dose pour le personnel lors des interventions en arrêt de tranche. Dans le circuit secondaire, il permet d'éviter la corrosion-érosion des composants en aciers au carbone qui peut engendrer des pertes d'épaisseur inacceptables.

Le deuxième objectif est aujourd'hui surtout destiné à éviter la présence de polluants provenant des eaux de refroidissement du condenseur (eau de rivière ou eau de mer) et qui peuvent entrer dans le circuit secondaire à ce point du circuit, dont la pression est inférieure à la pression atmosphérique. Le principal polluant néfaste est le sodium, sous forme alcaline, qui se concentre dans les générateurs de vapeur et en favorise la corrosion par fissuration intergranulaire des tubes. En effet, jusqu'au début des années 1990, les tubes des générateurs de vapeur mis en service étaient en *Alliage 600*, qu'une teneur trop élevée en nickel et insuffisante en chrome rend particulièrement sensible à la fissuration sous contrainte, même dans l'eau pure, mais bien davantage en milieu alcalin. Depuis 1990, le matériau est progressivement remplacé par un autre alliage bien adapté, l'*Alliage 690*, dont les teneurs en chrome et nickel sont suffisantes pour lui permettre de résister aux diverses formes de corrosion, avec les polluants éventuellement présents à faible concentration, et au niveau de contraintes rencontrées sur les tubes.