

FR 9302273  
CEA-CONF. 1.1366LA CORROSIMÉTRIE. EXEMPLES D'APPLICATION

Faron, D + others.

RESUME

La tenue des matériaux constitutifs des installations industrielles est une préoccupation constante de l'exploitant. Une première approche consiste à placer des éprouvettes de corrosion dans l'installation considérée et à les prélever régulièrement pour examen et pesée ; on en déduit alors, de façon discontinue et a posteriori, une vitesse de corrosion moyenne pour la période considérée.

Dans de nombreux cas il est toutefois souhaitable de connaître en temps réel la vitesse de corrosion d'une structure métallique afin de pouvoir détecter rapidement des anomalies de fonctionnement. A cet effet il est possible de placer dans le milieu considéré des sondes de corrosion. Les unes, dites sondes à résistance, ont un principe de fonctionnement faisant intervenir la variation de résistance électrique due à l'amincissement par corrosion d'une éprouvette métallique de faible section. Les autres font appel aux techniques électrochimiques développées pour l'étude de la corrosion -résistance de polarisation, impédance- et qui conduisent à proposer des procédures expérimentales permettant de corrélérer les signaux électriques mesurés à la vitesse d'un processus de corrosion. Ces techniques supposent que le comportement des éprouvettes utilisées, soit comme élément résistif soit comme électrodes, aient un comportement représentatif de l'installation. De ce fait l'usage des sondes de corrosion peut ne pas être adapté pour certaines formes de corrosion localisée notamment lorsque la dimension de l'éprouvette peut intervenir dans le processus (corrosion par piqûres par exemple).

Plusieurs exemples d'utilisation de sondes pour corrossimétrie sont présentés. Dans tous les cas la conception et la procédure d'interrogation (variations des grandeurs électrochimiques imposées au cours du temps) doivent être optimisées en fonction du milieu, du matériau et des conditions de fonctionnement :

- Acier inoxydable en milieu acide nitrique (cas des usines de retraitement de combustibles irradiés)
- Acier ordinaire en milieu chloruré et sulfuré (cas des eaux géothermales)
- Corrossimétrie en milieu marin

MOTS CLES

Acier  
Corrosion  
Inhibiteur  
Milieu aqueux  
Retraitement

GEM-CONF-- 1136

SOMMAIRE

	Page
LA CORROSIMETRIE, RAPPEL DE QUELQUES METHODES	5
APPLICATION AU SUIVI DE LA CORROSION	6
Aciers inoxydables en milieu nitrique	6
Acier dans le fluide géothermal	8
MATERIAUX EN MILIEU MARIN	9
CONCLUSION	10

### La corrosimétrie industrielle : rappel de quelques méthodes.

Pour un matériau déterminé la vitesse de corrosion dépend fortement des conditions d'environnement. Les échantillons représentatifs doivent donc être placés dans les conditions mêmes de la partie d'installation que l'on veut surveiller. On peut utiliser par exemple des dispositifs amovibles qui permettent d'introduire un porte-échantillon dans une canalisation sans arrêter la circulation dans celle-ci. Cependant les échantillons ne donnent qu'une vitesse de corrosion moyenne et toujours avec un certain retard. Aussi utilise-t-on de plus en plus des sondes de corrosion capables de donner en temps réel l'évolution de la corrosion. Parmi celles-ci, il y a lieu de distinguer les sondes mesurant la résistance électrique et les sondes électrochimiques.

*Les sondes mesurant la résistance électrique* comportent un élément métallique de faible section - fil, ruban ou cylindre- fabriqué avec un matériau représentatif et mis en contact avec le milieu corrosif. L'attaque diminue sa section, ce qui augmente sa résistance électrique. Afin de tenir compte des variations de résistance dues aux variations de température, la résistance est comparée à celle d'un élément équivalent prenant la même température mais protégé du milieu corrosif. La sensibilité du capteur est d'autant plus grande que le rapport surface/section de l'élément corrodable est élevé. On admet que sa durée de vie correspond à une diminution de 50 % de sa section.

*Les sondes électrochimiques* sont fondées sur l'observation suivante : pour modifier d'une même quantité le potentiel de corrosion d'un échantillon, il faut lui fournir un courant proportionnel à sa vitesse de corrosion.

Prenons par exemple une sonde à 3 électrodes : échantillon, contre-électrode et témoin. On observe au départ une différence de potentiel  $V$  entre l'échantillon et le témoin ; faisons passer entre l'échantillon et la contre-électrode un courant  $I$  tel que  $V$  devienne  $V + v$  ; ce courant  $I$  est proportionnel à la vitesse de corrosion. Bien entendu, il y a des conditions à respecter (par exemple  $v$  ne doit pas dépasser quelques mV) et le coefficient de proportionnalité n'est pas le même pour tous les métaux et tous les milieux. Ces restrictions sont cependant peu contraignantes et la méthode est très largement répandue dans certaines industries.

On notera que le rapport  $v/I$  a les dimensions d'une résistance, d'où le nom de "résistance de polarisation" qui lui a été attribué. En utilisant cette terminologie on peut écrire :

$$V_{\text{cor}} = k / R_p,$$

où  $R_p$  désigne la résistance de polarisation rapportée à l'unité de surface.

Outre les sondes à 3 électrodes, on trouve des sondes à 2 et même à 1 électrode, ces dernières utilisant la canalisation comme contre-électrode et comme témoin. La figure 1 présente une telle sonde dont la petite taille diminue le prix de revient des piquages.

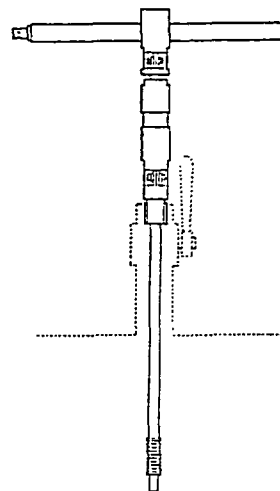


Fig.1 Sonde de corrosion 1/2"

#### Application au suivi de la corrosion.

##### Aciers inoxydables en milieu nitrique.

Les aciers inoxydables Z 2 CN 18.10, Z 2 CNNb 25.20 et Z 1 CNS 18.15 sont utilisés dans les usines de retraitement des combustibles irradiés pour contenir certains milieux nitriques utilisés dans le procédé Purex. Dans le cadre de ces applications, les objectifs poursuivis dans la mise au point de techniques de suivi en continu de la corrosion sont le contrôle de la corrosion en conditions nominales de fonctionnement et l'évaluation des conséquences, pour le matériau, d'une modification (accidentelle ou provoquée), de ces conditions.

Pour les milieux nitriques du retraitement, le capteur doit répondre aux exigences suivantes :

- sensibilité suffisante (vitesses de corrosion d'environ  $10 \mu\text{m.an}^{-1}$  pour les aciers Z 2 CN 18.10 et Z 2 CNNb 25.20 et d'environ  $100 \mu\text{m.an}^{-1}$  pour l'acier Z 1 CNS 18.15),
- matière répondant dans sa composition (très bas carbone en particulier) et dans sa mise en oeuvre aux spécifications du retraitement,
- absence de matériaux auxiliaires (isolants électriques par exemple) au contact du milieu nitrique, afin d'éviter tout autre problème de tenue au milieu,
- absence de géométries (recoins par exemple) pouvant induire des phénomènes de corrosion parasites.

Les deux techniques envisagées, mesure d'une résistance électrique ou d'une résistance de polarisation, en sont au stade de la mise au point en laboratoire. La validation des mesures s'effectue par comparaison avec les pertes de masse obtenues sur éprouvettes après plusieurs centaines d'heures d'immersion. Ultérieurement, les capteurs devront être rendus compatibles avec les milieux radioactifs rencontrés dans les usines.

### Sondes mesurant la résistance électrique

Les exigences des milieux nitriques ont conduit à rejeter les capteurs en forme de fil ou de ruban, et à retenir ceux en forme de cylindre. Les premiers essais effectués sur des sondes cylindriques du commerce en Z 2 CN 18.10 dans  $\text{HNO}_3$  6N à l'ébullition, milieu dans lequel cette nuance est couramment utilisée, ont montré que les capteurs se perçaient rapidement au niveau de la soudure. Avant de poursuivre les essais de ce type de sonde, il convient donc de revoir la mise en oeuvre des capteurs en tenant compte, pour l'acier, des spécifications du retraitement.

### Sondes électrochimiques

Cette technique a été expérimentée sur l'acier Z 1 CNS 18.15 en milieu  $\text{HNO}_3$  5N + Fe(III) à l'ébullition. Dans ces conditions relativement oxydantes, cet acier à 4% de silicium reste passif et subit une corrosion homogène. Sa vitesse de corrosion  $V_{\text{COR}}$  est relativement élevée (100 à 200  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ ) et reste sensiblement proportionnelle à l'inverse de la résistance de polarisation  $R_p$  (fig. 2) :

$$V_{\text{COR}} = 550 / R_p \quad \text{avec } V_{\text{COR}} \text{ en } \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1} \text{ et } R_p \text{ en kohm}\cdot\text{cm}^2.$$

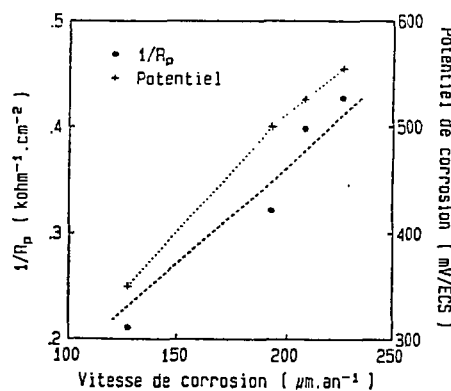


Fig.2  $V_{\text{COR}} = f(1/R_p)$  pour l'acier inoxydable au silicium dans  $\text{HNO}_3$

La validation de la méthode nécessite l'acquisition de données dans un domaine suffisamment étendu de concentration en acide nitrique et de pouvoir oxydant du milieu. On notera que, contrairement aux sondes mesurant la résistance électrique, les sondes électro-chimiques ne permettent pas d'éviter le recours à un isolant pour délimiter la surface en contact avec la solution. La principale difficulté est donc de trouver un matériau isolant compatible avec l'environnement et d'éviter l'amorçage de phénomènes de corrosion parasites au niveau de la jonction.

### Acier dans le fluide géothermal.

Le sous-sol du Bassin Parisien renferme des nappes souterraines profondes utilisables pour la géothermie. Leur eau est fortement corrosive à cause des chlorures et des sulfures qu'elle contient en quantités importantes. Des mesures de vitesse de corrosion ont été effectuées avec le soutien de l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie au moyen d'une sonde électrochimique placée successivement dans deux centrales (figure 3) : dans la première, non traitée par inhibiteur, on constate qu'après une période d'incubation de quelques jours la vitesse de corrosion croît rapidement, tandis que les échantillons se recouvrent de sulfures de fer ; dans la seconde, la présence d'inhibiteur protège plus ou moins le métal selon l'importance des produits de corrosion qui le recouvrent au départ.

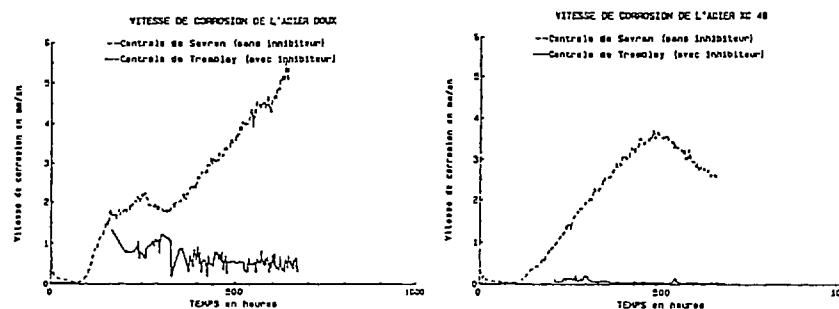


Fig.3 Vitesse de corrosion des aciers en milieu géothermal. Les méthodes électrochimiques, étalonnées à partir des mesures gravimétriques, permettent de connaître en temps réel l'évolution des vitesses de corrosion.

On notera accessoirement que la différence de comportement des deux aciers considérés peut être due à un autre paramètre que la teneur en carbone car l'influence de celle-ci n'a pas été étudiée systématiquement au cours de ces essais.

Des sondes spéciales permettant l'étude simultanée d'une dizaine d'échantillons ont été mises au point pour la circonstance. Le dispositif de mesure, géré par ordinateur, permet l'acquisition des données sous une forme directement exploitable par un logiciel de traitement.

Actuellement un dispositif de suivi de la corrosion en continu fonctionne dans la centrale géothermique de Meaux-Coilinet. Installé par la Compagnie Française de Géothermie pour l'Institut Mixte de Recherches Géothermiques, dans le cadre d'un contrat européen, ce dispositif permet de suivre sur Minitel les vitesses de corrosion instantanées et de vérifier en permanence le bon fonctionnement du système d'injection d'inhibiteur.

Si la corrossimétrie en temps réel est utile pour suivre le comportement d'une installation en service, elle se prête également à l'étude des paramètres qui interviennent dans la corrosion de celle-ci. Une expérience menée récemment dans la centrale géothermique de Fontainebleau dans le cadre d'un contrat européen réunissant

ARMINES, CFG et CEA en fournit un exemple intéressant par son caractère semi-industriel. Le fluide géothermal prélevé en amont de l'échangeur thermique circulait dans des tubes reconstitués à partir de bagues prélevées dans des tubes de différents alliages. Entre chaque bague métallique, une bague en PTFE assurait l'isolement électrique. L'ensemble comprenait une soixantaine d'échantillons dont une douzaine affectés à des mesures de résistance de polarisation et d'impédance électrochimique, les autres permettant de suivre le potentiel et d'effectuer des observations de surface à différentes étapes de l'immersion.

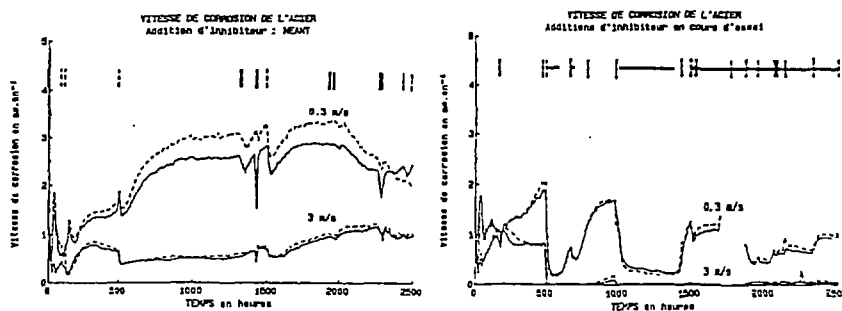


Fig.4 Influence de la vitesse de circulation du fluide géothermal sur la corrosion de l'acier. Traits verticaux : arrêts de la centrale ; traits horizontaux (à droite) : périodes d'injection d'inhibiteur.

La figure 4 résume les résultats obtenus sur l'acier au cours de deux campagnes successives. La vitesse de circulation (pour laquelle deux valeurs avaient été testées en utilisant deux diamètres de tubes) joue un rôle notable même en l'absence d'inhibiteur. Quant à l'effet de celui-ci, il est clairement mis en évidence par les changements brutaux de vitesse de corrosion qui accompagnent les additions de produit. On note toutefois que l'effet est insuffisant pour de faibles vitesses de circulation, car les produits de corrosion antérieurs ne s'éliminent pas si une action mécanique ne s'ajoute pas à l'effet de désagrégation dû au produit et l'inhibiteur ne peut pas se fixer sur la surface métallique. Ces essais confirment l'intérêt d'un nettoyage préalable des puits géothermaux lorsqu'un traitement par inhibiteur est mis en place.

#### Matériaux en milieu marin.

Le service de Corrosion du CEA possède une installation pour l'étude de la corrosion marine nommée SIRIUS, utilisant de l'eau de mer naturelle, renouvelée et dont la température peut atteindre 150 °C et le débit  $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . De nombreux matériaux ont été testés dans cette installation, le plus souvent sous forme de tubes. On a réalisé un dispositif de mesure utilisant les tubes eux-mêmes comme dans l'expérience de Fontainebleau décrite précédemment.

Avec un tel dispositif, la plupart des techniques électrochimiques peuvent être utilisées :

-suivi du *potentiel de corrosion* de tubes en acier inoxydable (figure 5) : au cours des premières centaines d'heures d'immersion on observe une augmentation du potentiel attribuée à la formation d'un biofilm. Celui-ci modifie la réaction cathodique à la surface des matériaux.

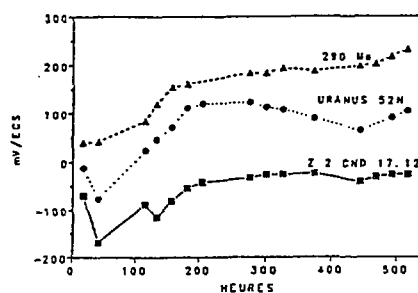


Fig.5 Acier inoxydable en eau de mer naturelle : évolution du potentiel de corrosion.

-suivi de la *résistance de polarisation* : en appliquant cette technique de mesure on a mis en évidence l'effet d'une pollution en sulfures sur les alliages cuivreux. Une centaine d'heures après l'addition de  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$  d'ions sulfures dans de l'eau de mer aérée, les vitesses instantanées de corrosion du laiton à l'aluminium et du cupro-nickel 90:10 augmentent de façon importante (figure 6).

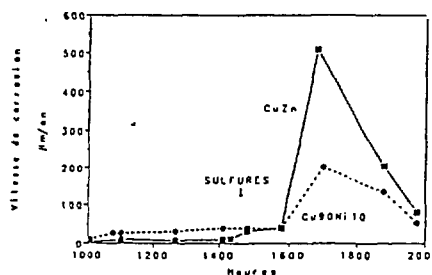


Fig.6 Alliages cuivreux dans l'eau de mer naturelle : effet (à retardement) d'une addition de sulfures sur la vitesse de corrosion (température  $40^\circ\text{C}$ ).

-*Impédance électrochimique* : on utilise cette technique sur la boucle SIRIUS afin de mettre en évidence et de suivre la présence d'un dépôt à la surface des tubes en cours d'essai (dépôt minéral ou biofilm).

### Conclusion.

La corrossimétrie est déjà largement utilisée dans l'industrie pour le suivi de la corrosion. On peut cependant l'utiliser plus largement. En effet, en comparant l'enregistrement de la vitesse de corrosion au cours du temps avec la chronologie des divers événements qui surviennent dans une exploitation, mise à l'air des circuits, rinçages, variations de température, additions diverses, etc., on peut estimer l'impact des conditions d'exploitation sur la corrosion et optimiser les procédures en conséquence. Ainsi la corrossimétrie ne doit pas avoir seulement un rôle de "sonnette d'alarme", elle doit devenir un outil directement utilisable en usine pour lutter activement contre la corrosion.



ANNEXE

---

Poster présenté à Lyon

## **CORROSIMETRIE :**

### **EXEMPLES D'APPLICATIONS**

**D. FÉRON, D. RITTI, G. SANCHEZ et G. PLANTE.**

# DANS LES USINES DE RETRAITEMENT

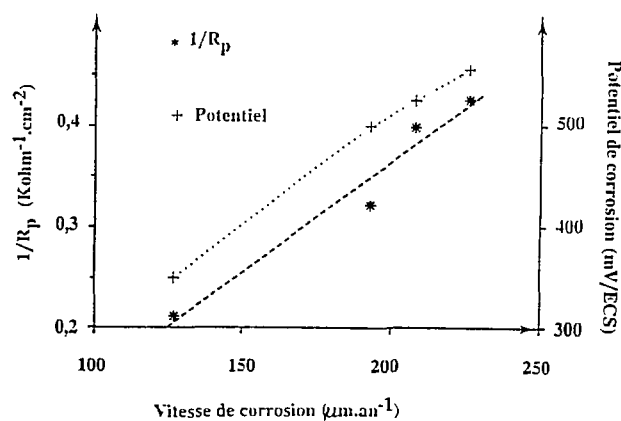
## MESURE DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE SONDE CYLINDRIQUE

Milieu (ébullition)	Durée heure	Vitesse moyenne de corrosion (indication appareil) $\mu\text{m.an}^{-1}$
$\text{HNO}_3$ 2N	1 500	5
$\text{HNO}_3$ 4N	1 000	10

Ces valeurs sont en accord avec les résultats connus sur l'acier 304L

## MESURE DE LA RESISTANCE DE POLARISATION

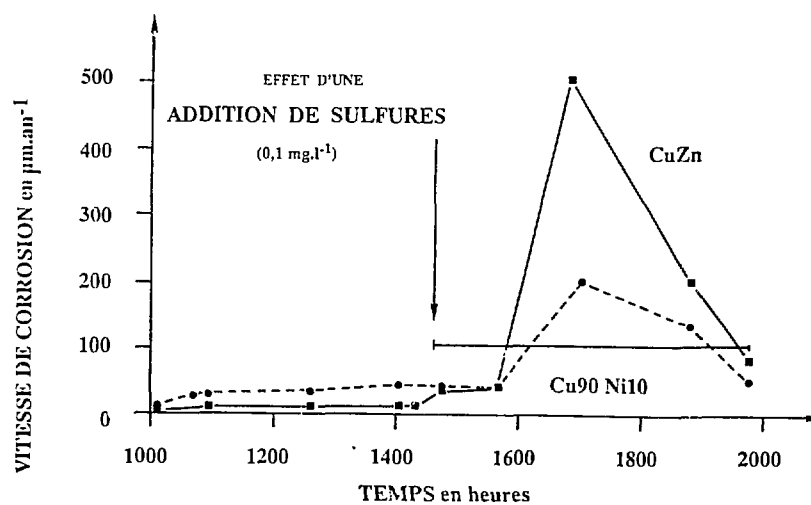
Acier inoxydable au silicium



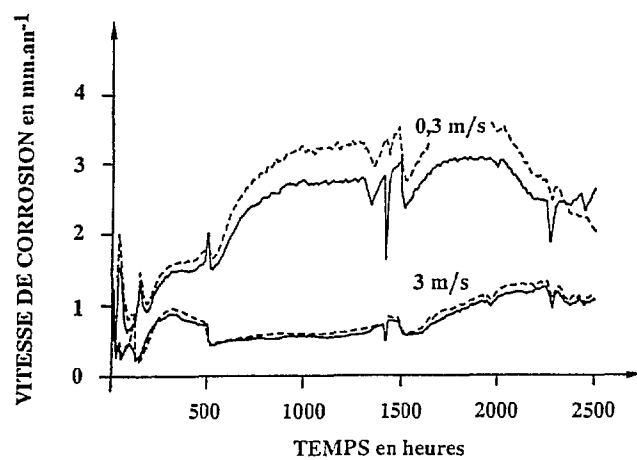
# DANS LES CENTRALES GEOOTHERMIQUES

*Grâce à la mesure en temps réel  
de la vitesse de corrosion,  
on peut vérifier en permanence  
l'efficacité d'un inhibiteur.*

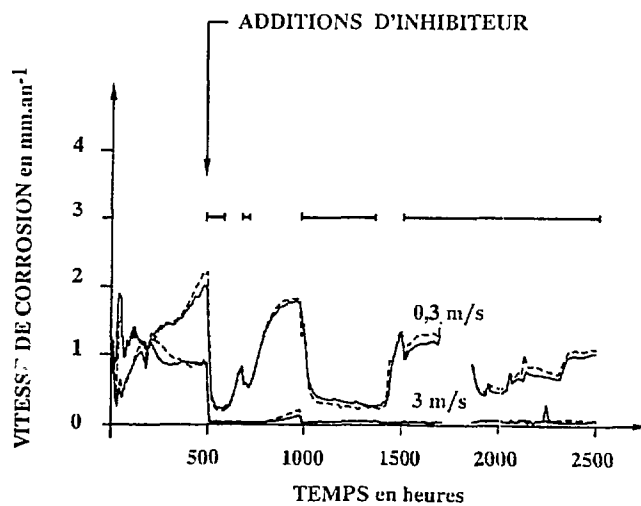
## ALLIAGES CUIVREUX :



ACIER :  
COMPORTEMENT  
SANS INHIBITEUR



ACIER :  
EFFET DES



DTA/CEREM/DTM/SCECF

PC026 (Octobre 1991)

16

# DANS L'INDUSTRIE CHIMIQUE

*Si vous mesuriez l'impact  
des conditions d'exploitation  
sur la vitesse de corrosion,  
vous pourriez réduire celle-ci  
en optimisant les procédures.*

# EN MILIEU MARIN

*Équipée pour les mesures  
électrochimiques, la boucle  
d'essais en eau de mer  
naturelle du CEA peut  
atteindre 150 °C et 2 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.*