

EDF

Direction des Etudes et Recherches

**Electricité
de France**

SERVICE RÉACTEURS NUCLÉAIRES ET ÉCHANGEURS
Département Etude des Matériaux

Gestion INIS
Doc. enreg. le : 1.2/9/94
N° TRN : FR 9.12/4.5.H
Destination : I,I+D,D

Avril 1994

GRAS J. M.

**LA CORROSION GENERALISEE DES ACIERS AU
CARBONE DANS L'EAU A HAUTE
TEMPERATURE**

***GENERAL CORROSION OF CARBON STEELS IN
HIGH TEMPERATURE WATER***

Pages : 00023

95NB00051

Diffusion : J.-M. Lecœuvre
EDF-DER
Service IPN. Département SID
1, avenue du Général-de-Gaulle
92141 Clamart Cedex

© Copyright EDF 1995

ISSN 1161-0611

SYNTHÈSE :

A travers cette courte note, nous avons cherché à résumer, sans souci d'exhaustivité, les principales connaissances sur la corrosion généralisée des aciers au carbone dans l'eau à haute température.

Dans l'eau pure ou légèrement alcaline désaérée, les aciers se recouvrent d'une couche protectrice de magnétite, soit sous forme d'une double couche (oxyde de Potter et Mann), soit sous forme d'une mono-couche (oxyde de Bloom). La morphologie de la couche d'oxyde et la cinétique de corrosion dépendent des paramètres expérimentaux contrôlant la solubilité de la magnétite C_{eq} et l'écart de la solubilité du fer à la saturation ($C_{eq}-C$). L'hydrogène et un bas pH favorisent "la solubilisation" de la magnétite, le transfert de masse nuit à la redéposition de la magnétite.

La cinétique de la corrosion est cubique ou parabolique en conditions statiques, et tend vers une loi linéaire en conditions dynamiques. En régime dynamique, la corrosion est nettement plus faible dans l'eau à pH 10 que dans l'eau pure à pH 7, d'au moins un ordre de grandeur.

L'énergie d'activation de la corrosion est de 130 kJ/mol (31 kcal/mol), ce qui correspond, vers 300°C, à un doublement de la corrosion pour une augmentation de température de 15°C.

A de faibles teneurs (100-200 ppb), l'oxygène diminue la corrosion généralisée, mais accroît les risques de corrosion par piqûres, même pour de faibles teneurs en chlorure, ainsi que ceux de corrosion sous contrainte ou de fatigue-corrosion.

La composition de l'acier a vraisemblablement une influence sur la cinétique de corrosion en régime dynamique ; des travaux complémentaires seraient nécessaires pour préciser l'effet de certains éléments résiduels.

EXECUTIVE SUMMARY :

This short paper seeks to provide a summary of the main knowledge about the general corrosion of carbon steels in high temperature water.

In pure water or slightly alkaline deaerated water, steels develop a protective coating of magnetite in a double layer (Potter and Mann oxide) or a single layer (Bloom oxide). The morphology of the oxide layer and the kinetics of corrosion depend on the test parameters controlling the solubility of iron. The parameters exercising the greatest influence are partial hydrogen pressure and mass transfer: hydrogen favours the solubilization of the magnetite; the entrainment of the dissolved iron prevents a redeposition of magnetite on the surface of the steel.

Cubic or parabolic in static conditions, the kinetics of corrosion tends to be linear in dynamic conditions. In dynamic operation, corrosion is at least one order of magnitude lower in water with a pH of 10 than in pure water with a pH of 7.

The activation energy of corrosion is 130 kJ/mol (31 kcal/mol). This results in the doubling of corrosion at around 300°C for a temperature increase of 15°C.

Present in small quantities (100-200 ppb), oxygen decreases general corrosion but increases the risk of pitting corrosion — even for a low chloride content — and stress corrosion cracking or corrosion-fatigue.

The steel composition has probably an influence on the kinetics of corrosion in dynamic conditions; further work would be required to clarify the effect of some residual elements.

SOMMAIRE

	Page
1 - OBJET	11
2 - LE PHÉNOMÈNE	11
2.1 - Mécanisme de la corrosion généralisée du fer dans l'eau	11
2.1.1 - En milieu désaéré	12
2.1.2 - En milieu oxygéné	14
2.2 - Morphologie de la couche d'oxyde	14
2.3 - Modélisation de la corrosion	15
2.4 - Cinétiques de la corrosion	15
3 - INFLUENCE DE DIVERS FACTEURS SUR LA CORROSION	18
3.1 - Influence de l'état de surface	18
3.2 - Influence des conditions expérimentales et de la vitesse de circulation de l'eau	19
3.3 - Influence du pH	20
3.4 - Effet de la température	21
3.5 - Influence de l'oxygène	22
3.6 - Influence des éléments d'alliage	24
3.7 - Résumé	25
4 - CONCLUSION	25
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	28

LA CORROSION GÉNÉRALISÉE DES ACIERS AU CARBONE DANS L'EAU À HAUTE TEMPÉRATURE

1. OBJET

Les aciers au carbone sont utilisés depuis plus d'un siècle dans les chaudières et les générateurs de vapeur. Grâce à cette longue expérience et à de nombreuses études de corrosion, on connaît aujourd'hui relativement bien le comportement de ces aciers dans l'eau et plus généralement dans les milieux aqueux à haute température.

Les aciers au carbone peuvent subir dans l'eau divers types de corrosion. Le fer n'étant thermodynamiquement pas stable dans l'eau, la corrosion généralisée est fatale ; l'oxydation du fer conduit à la formation d'une couche d'oxyde plus ou moins protectrice, dont l'entretien s'accompagne d'une perte de métal uniforme. La corrosion-érosion est une forme particulière de corrosion généralisée, couplant les processus chimiques d'oxydation-dissolution et le transfert de masse : le transfert de masse ne permet pas au métal de se passiver. La corrosion sous contrainte est possible dans les conditions oxydantes (eau non désaérée).

Même faible, la corrosion généralisée est gênante car elle s'accompagne de la formation de dépôts qui peuvent avoir des conséquences néfastes sur la bonne marche des installations. Pratiquement, les principaux problèmes rencontrés sur les aciers au carbone du circuit secondaire des REP proviennent surtout de la corrosion-érosion (amincissement rapide des tuyauteries).

Complétant une récente étude bibliographique consacrée à la corrosion-érosion [1], le présent document résume l'état des connaissances sur la corrosion généralisée du fer et des aciers au carbone dans l'eau à haute température. Cette note de synthèse, demandée par le SEPTEN à l'intention du BCCN, est destinée à constituer un des chapitres du dossier "Matériaux Circuit Secondaire Principal" du palier N4 [2].

La première partie de la note décrit le phénomène et les principaux aspects du mécanisme de la corrosion généralisée du fer et des aciers au carbone dans l'eau à haute température (Ch. 2). La deuxième partie examine l'influence de divers facteurs sur la corrosion (Ch. 3).

2. LE PHÉNOMÈNE [3-15]

2.1. Mécanisme de la corrosion généralisée du fer dans l'eau

On considère généralement que les seuls oxydes capables de protéger le fer dans l'eau, entre 200 et 350 °C, sont la magnétite Fe_3O_4 et l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (figure 1). Fe_3O_4 se forme dans les eaux neutres ou légèrement alcalines désaérées. En présence d'oxygène, le potentiel du fer est plus anodique et se situe normalement dans le domaine de stabilité de l'oxyde $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

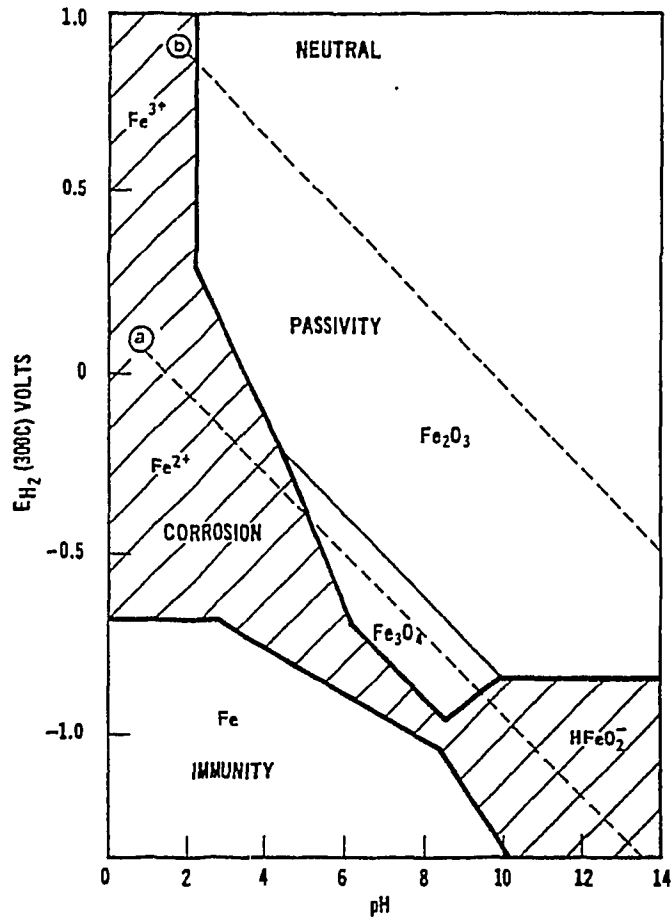
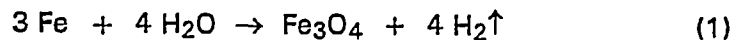


Figure 1 - Diagramme Potentiel-pH du système Fe-H₂O à 300°C ; d'après [9].

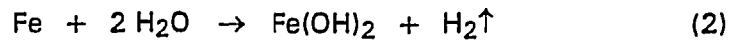
2.1.1. En milieu désaéré

En l'absence d'oxygène (< 30 ppb) ou d'autres espèces oxydantes, la seule réaction cathodique possible du système fer/eau est la réduction de l'eau, avec formation d'hydrogène. Le potentiel de corrosion de l'acier est proche de celui de l'électrode à hydrogène réversible (ligne a de la figure 1). Dans ces conditions, le fer s'oxyde en formant de la magnétite, selon la réaction globale :

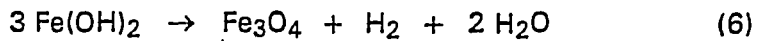


Cette réaction est considérée comme la somme de deux processus simultanés :

- l'oxydation du fer en Fe^{II} soluble* :



- la formation de magnétite à partir de l'hydroxyde ferreux (réaction de Schikorr) :



Les hydroxydes ferreux sont beaucoup plus solubles que la magnétite, généralement considérée comme très peu soluble dans l'eau à haute température. Cependant, la magnétite peut se réduire en présence d'hydrogène dissous pour donner des hydroxydes très solubles (Fe²⁺, Fe(OH)⁺, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃⁻, Fe(OH)₄²⁻). La réaction de Sweeton et Baes traduit les différents équilibres capables de rendre compte de la formation de ces différents hydroxydes :



avec b = 0 à 4. Pour b = 2, la réaction (7) est l'inverse de la réaction de Schikorr.

La figure 2 montre les variations de la "solubilité" de la magnétite (au sens de Sweeton et Baes) en fonction du pH, ainsi que les domaines de prédominance des différents complexes ferreux. Ces résultats ont été actualisés récemment pour le cas particulier du milieu secondaire des REP [1].

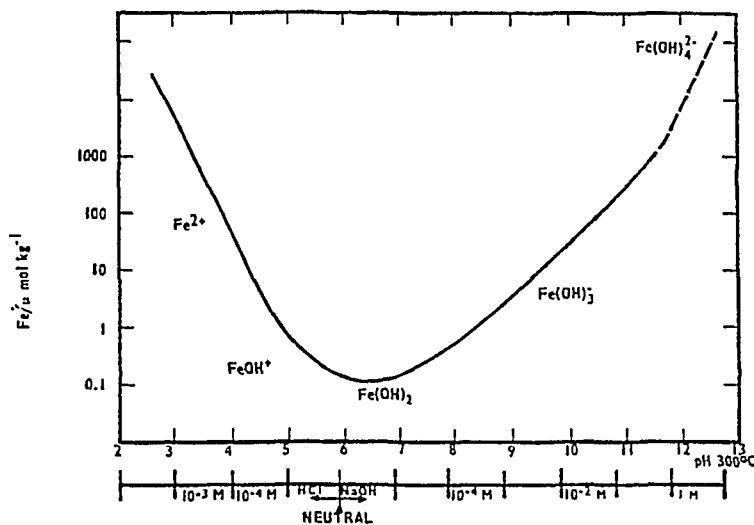
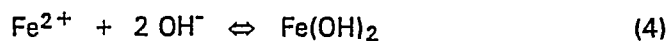


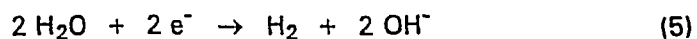
Figure 2 - Solubilité de la magnétite à 300°C dans des solutions saturées en hydrogène à 25°C [9].

* Cette réaction est elle-même le résultat de deux réactions électrochimiques couplées :

- la réaction anodique d'oxydation du fer en Fe^{II}, les formes oxydées du fer, Fe²⁺ et Fe(OH)₂, étant en équilibre :

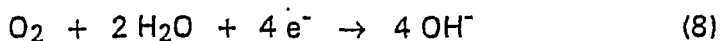


- la réduction de l'eau :



2.1.2. En milieu oxygéné

Dans l'eau contenant de l'oxygène, le potentiel de corrosion de l'acier est contrôlé par la réaction cathodique de réduction de l'oxygène, et se trouve dans le domaine de stabilité de Fe_2O_3 :



La morphologie et les propriétés protectrices de la couche d'oxyde dépendent de la teneur en oxygène du milieu (cf. § 3.5).

2.2. Morphologie de la couche d'oxyde

Dans l'eau et dans les solutions légèrement acides ou basiques désaérées, les aciers au carbone se recouvrent d'une double couche de magnétite. Cette double couche, décrite pour la première fois par Potter et Mann [3], est constituée d'une sous-couche interne à grains fins (0,05-0,2 μm) et d'une sous-couche externe de gros cristaux. Mann [9] a décrit en détail le mécanisme de formation et de croissance de ces oxydes, représenté schématiquement sur la figure 3 :

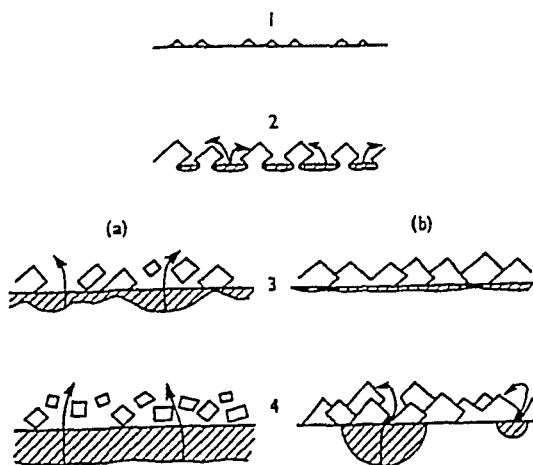


Figure 3 - Représentation schématique du mécanisme de formation et de croissance de la double couche de magnétite [9] :

1. Formation de germes d'oxyde à la surface de l'acier.
2. Début de croissance de cristaux d'oxyde.
- 3a. Croissance de la sous-couche interne.
- 3b. Développement de la sous-couche externe protectrice.
- 4a. Développement de la double couche.
- 4b. Rupture localisée de la sous-couche externe et formation de piqûres dans la sous-couche interne.

- La sous-couche interne occupe le même volume que le métal consommé, sa croissance s'effectuant vers l'intérieur (autrement dit, l'interface entre les deux sous-couches correspond à la surface initiale de l'acier). Cette sous-couche est compacte, adhérente et continue ; elle a une porosité comprise entre 0,3 et 15 %. Sur des tubes en acier non allié d'installations industrielles, l'épaisseur de la sous-couche interne est de l'ordre de 15 μm après 50 000 h dans de l'eau à pH 9,5, à 340 °C et 210 bar [8].

- La sous-couche externe, constituée de gros cristaux tétraédriques ou octaédriques (0,5 à 5 μm), se forme par redéposition des ions ferreux en solution. Elle n'est donc pas forcément continue et uniforme, et est peu adhérente. Sa croissance est contrôlée par la solubilité et la concentration du fer dans le milieu (cf. § 2.3) ; la nucléation des premiers germes d'oxyde est influencée par l'état de surface initial de l'acier. La formation et la croissance de la sous-couche externe sont favorisées par l'absence d'autres métaux dans le milieu sur lesquels peut se déposer la magnétite.

Le volume de l'oxyde peut atteindre le double de celui du métal oxydé (le rapport de Pilling-Bedworth de l'oxyde est égal à 2,1 [3]).

Une autre morphologie de couche d'oxyde est observée lorsque les essais de corrosion sont effectués sur capsules. Ce type d'échantillon a été introduit par Bloom pour améliorer la sensibilité des mesures de corrosion : la corrosion est déduite de la quantité d'hydrogène formée au cours de la réaction, cet hydrogène diffusant au travers des parois de la capsule. Dans ces conditions d'essai, l'acier de la capsule se recouvre d'une mono-couche de magnétite, dense et protectrice (couche dite de Bloom). L'élimination de l'hydrogène ne permet pas d'atteindre les conditions de solubilisation maximale de la magnétite (cf. réaction (7)) et les pores de l'oxyde se bloquent rapidement par formation de magnétite [5]. La deuxième couche (i.e. la sous-couche externe de Potter et Mann) n'est pratiquement pas visible.

2.3. Modélisation de la corrosion

La formation et la croissance de la double couche de magnétite sur le fer et les aciers au carbone dans les solutions neutres ou faiblement alcalines désaérées à haute température font intervenir les étapes successives suivantes :

- Étape n°1 : au contact de l'eau, le fer s'oxyde selon la réaction (2). Les espèces solubles (Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$) se concentrent à l'interface métal/oxyde, ce qui favorise la formation de magnétite selon la réaction (6). La moitié du fer total oxydé serait ainsi transformée en magnétite [9].

- Étape n°2 : le fer oxydé non transformé en magnétite diffuse au travers de l'oxyde vers l'interface oxyde/solution. Simultanément, l'hydrogène produit par la réaction cathodique (5) et la réaction de Schikorr (6) diffuse à travers l'oxyde et l'acier.

- Étape n°3 : le fer dissous ayant atteint l'interface oxyde/solution précipite, à partir de la phase liquide, en gros cristaux de magnétite pour former la sous-couche externe. Plusieurs raisons ont été avancées pour expliquer cette redéposition, mais des travaux complémentaires seraient encore nécessaires pour en mieux comprendre le mécanisme :

. la solubilité de la magnétite varierait dans l'épaisseur de la couche d'oxyde du fait d'une évolution de sa stoechiométrie [6] ;

. la solubilité de la magnétite décroîtrait à l'interface oxyde/solution du fait d'une diminution de la pression partielle d'hydrogène dans cette zone [5] ;

. la redéposition de la magnétite pourrait résulter d'un changement de pH à l'interface oxyde/solution [16]. La formation de magnétite dans l'oxyde produirait de l'acidité (réaction (7) avec $b \neq 2$), favorisant ainsi la solubilisation de la magnétite ; dans la solution, l'augmentation relative de pH diminuerait la solubilité de la magnétite.

On considère généralement que la diffusion du fer oxydé Fe^{2+} à travers la sous-couche interne contrôle la cinétique de la corrosion. Deux classes de modèles ont été proposées pour décrire le processus :

- des modèles de diffusion en phase liquide [4] : les sous-couches interne et externe sont poreuses ; le processus contrôlant la cinétique de la corrosion est la diffusion en phase liquide des ions ferreux vers l'interface oxyde/solution, le long des pores ;

- des modèles de diffusion en phase solide [8, 12, 15] : la cinétique de la corrosion est contrôlée par la diffusion des ions Fe^{2+} le long des joints de grains de l'oxyde ou d'autres courts-circuits de diffusion.

2.4. Cinétiques de la corrosion

On a vu plus haut que, lors de la corrosion du fer et des aciers au carbone dans l'eau à haute température, deux processus sont susceptibles d'influencer la formation et le maintien de la couche protectrice de magnétite : la concentration de fer dissous à l'interface oxyde/solution (formation de la magnétite par la réaction (6)), la présence d'hydrogène (solubilité de la magnétite par la réaction (7)). Comme dans le cas de la corrosion-érosion [1], la vitesse de corrosion généralisée de l'acier peut être représentée par une loi de la forme :

$$V_{cor} \propto C_{eq} - C \quad (10)$$

où C est la concentration en fer ferreux à l'interface oxyde/solution et C_{eq} la concentration de fer ferreux à l'équilibre. C_{eq} est fixé par l'équilibre (7), et dépend du pH et de la pression partielle d'hydrogène p_{H_2} , ainsi que de la température par le biais des constantes K_b :

$$C_{eq} = (p_{H_2})^{1/3} \sum_0^4 K_b [H^+]^{2-b} \quad (11)$$

Deux types de situations peuvent se rencontrer en fonction des conditions d'oxydation et de solubilisation du fer, et donc de la valeur de C par rapport à C_{eq} .

1) La concentration des ions ferreux à l'interface oxyde/solution est supérieure à celle correspondant à la solubilité de la magnétite ($C > C_{eq}$). Dans ce cas, l'essentiel du fer dissous se transforme en magnétite protectrice. L'épaisseur de la couche d'oxyde croît avec le temps et la corrosion se ralentit avec le temps. La perte de métal δ est proportionnelle à la masse (ou à l'épaisseur) de la couche d'oxyde. Plusieurs types de cinétique de corrosion ont été proposés pour rendre compte des résultats expérimentaux, les lois correspondantes privilégiant tel ou tel modèle de corrosion :

- cinétique parabolique : $\delta = K.t^{1/2} \quad (12)$

- cinétique cubique : $\delta = K.t^{1/3} \quad (13)$

- cinétique dite asymptotique du type : $\delta = K (1 - e^{-K't}) \quad (14)$

- cinétique de type logarithmique : $\delta = K \log (1 + kt) \quad (15)$

Pratiquement, la cinétique est le plus souvent cubique ou parabolique.

2) Le fer dissous diffuse rapidement dans la solution, et la concentration des ions ferreux à l'interface oxyde/solution n'est pas suffisante pour permettre la formation de magnétite ($C < C_{eq}$). La couche d'oxyde est alors très mince et conserve une épaisseur quasiment constante. La perte de métal δ augmente linéairement avec le temps :

$$\delta = K.t \quad (16)$$

La figure 4 résume schématiquement les conditions favorables à l'un ou l'autre type de cinétique de corrosion en régime statique, et donne un ordre de grandeur de la vitesse de corrosion* des aciers au carbone dans l'eau à 300°C en fonction de la chimie du milieu.

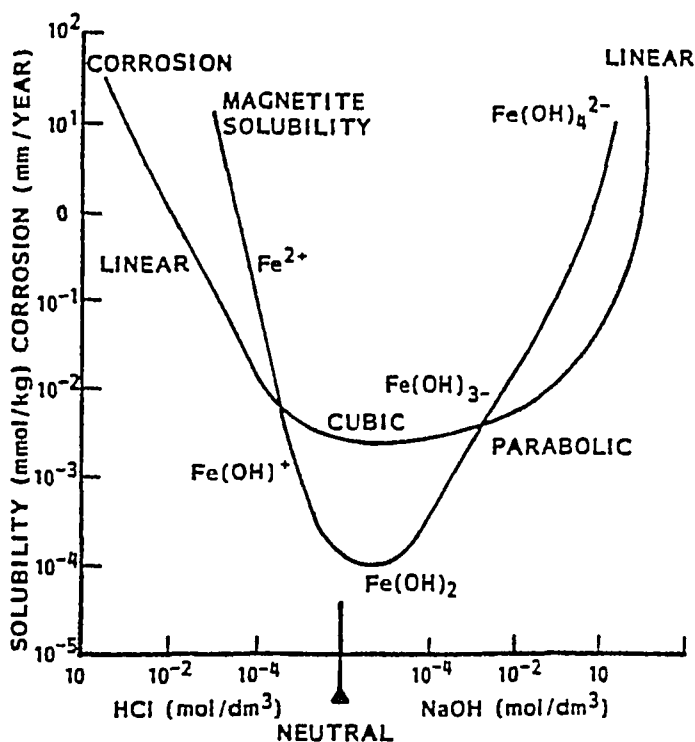


Figure 4 - Corrosion des aciers au carbone et solubilité de la magnétite à 300°C en fonction de la chimie du milieu ; d'après [17].

* La vitesse de corrosion peut être considérée comme pratiquement linéaire une fois que la couche d'oxyde s'est constituée et que la solution s'est saturée en fer. Les valeurs indiquées sur la figure 4 correspondent à l'entretien de la couche d'oxyde par formation et précipitation de magnétite à partir d'une solution saturée en fer.

Vitesse moyenne de corrosion dans l'eau pure à 300°C : 2,6 $\mu\text{m}/\text{an}$,
 Vitesse de corrosion dans NaOH 40 % en poids à 300°C : $\approx 20 \text{ mm}/\text{an}$,
 Vitesse de corrosion dans HCl 0,1 M à 300°C : $\approx 10 \text{ mm}/\text{an}$.

3. INFLUENCE DE DIVERS FACTEURS SUR LA CORROSION

La corrosion généralisée des aciers dans l'eau dépend fortement des paramètres expérimentaux qui contrôlent la dissolution du fer et la précipitation de la magnétite. Le modèle représenté par les relations (10) et (11) permet de rendre compte de l'influence de la plupart des facteurs physico-chimiques sur la corrosion des aciers au carbone dans l'eau à haute température, de par leur effet sur C ou C_{eq} . Certains paramètres jouent sur la vitesse de saturation de la solution en ions ferreux (la vitesse de circulation de la solution, le rapport de la surface de métal exposée au volume de solution, ...), d'autres sur la solubilité de la magnétite (pH, température, hydrogène).

3.1. Influence de l'état de surface

L'état de surface joue un rôle important et durable sur le comportement des aciers au carbone dans l'eau à haute température, en conditions statiques. Son influence n'apparaît pas directement dans le modèle représenté par les relations (10) et (11). Le polissage électrolytique améliore nettement la résistance à la corrosion (figure 5). Les traitements de passivation chimique à froid n'ont pas d'influence [5].

Lorsque la surface n'est pas écaillée ni rugueuse, i.e. après polissage électrolytique, les cristaux de magnétite formée par la réaction de Schikorr forment une couche dense et régulière. Dans le cas d'une surface abrasée, les germes cristallins nombreux et désorientés donnent des cristaux qui croissent avec une faible surface de contact avec le métal, conférant ainsi une protection moins bonne.

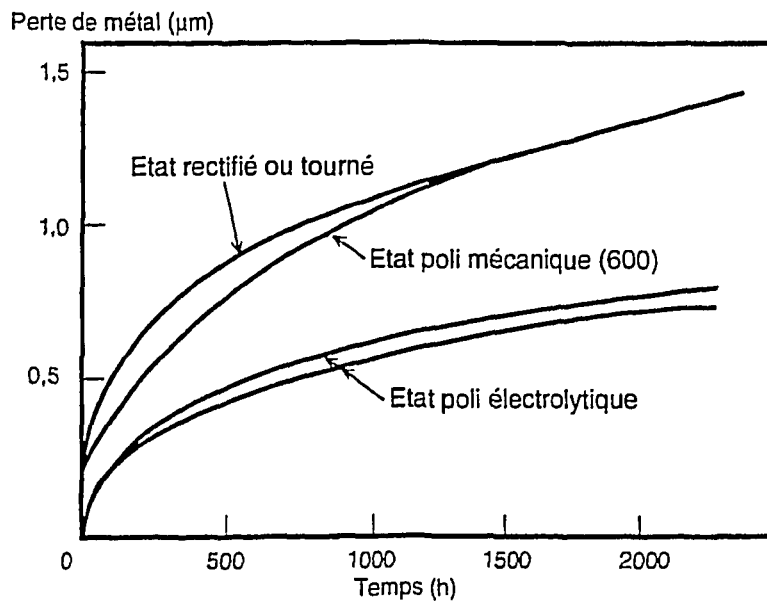


Figure 5 - Influence de l'état de surface sur la corrosion d'un acier pour chaudière dans l'eau à 300°C ; d'après [18].

3.2. Influence des conditions expérimentales et de la vitesse de circulation de l'eau

La cinétique de la corrosion dépend du rapport S/V de la surface de métal exposée au volume de solution. Le rapport S/V joue d'une part sur l'étape de dissolution du fer (la quantité de fer par unité de surface de métal déplacée par la corrosion est d'autant plus faible que la valeur du rapport S/V est élevée), d'autre part sur l'étape de précipitation de la magnétite à partir de la phase liquide. En d'autres termes, le rapport S/V contrôle l'écart à la saturation ($C_{eq} - C$) et la vitesse de saturation. De ce fait, une loi cinétique indépendante de la cellule de mesure est assez difficile à établir.

Pour les mêmes raisons, la cinétique de la corrosion dépend aussi de la fréquence de renouvellement du milieu (cas d'un système statique) ou de la vitesse de circulation de celui-ci (cas d'un système dynamique). Le renouvellement du milieu provoque un déplacement de la réaction de corrosion par suite de l'entraînement du fer solubilisé, et tend donc à accroître la corrosion. Pratiquement, les vitesses de corrosion des aciers dans l'eau sont toujours plus élevées en régime dynamique, avec renouvellement continu du milieu, qu'en régime statique (tableau I). La cinétique de corrosion, qui est parabolique en autoclave, prend une allure de plus en plus linéaire au fur et à mesure qu'augmente la vitesse de circulation de l'eau. Corrélativement, l'épaisseur de la couche d'oxyde tend à diminuer ; la concentration du fer dans l'eau en circulation étant inférieure à celle correspondant à la solubilité de la magnétite, la précipitation de la sous-couche externe de magnétite est inhibée. En résumé, plus la vitesse de circulation de l'eau augmente, plus la corrosion est élevée, moins la couche d'oxyde est épaisse et plus la perte de métal dans l'eau est importante.

TABLEAU I - Corrosion d'un acier pour chaudière dans l'eau à 300°C et 150 bar ; d'après [5].

pH	Vitesse de circulation de l'eau (m/s)	Perte de métal après 500 h (μm)	Vitesse de corrosion au-delà de 500 h ($\mu\text{m/an}$)
7	0	0,5	-
	2	3,2	22
	5	4,5	50
	10	6,0	63
	18	7,0	70
10	2	0,4	-
	10	0,6	-

D'autres résultats de la littérature sont présentés sur la figure 6. On en a déduit les cinétiques de corrosion suivantes :

- dans l'eau pure à 280-310°C, en régime statique :

$$\delta (\mu\text{m}) = 0,10 t(\text{h})^{1/3} \quad (17)$$

- dans l'eau pure à 280-310°C, circulant à une vitesse de 8-10 m/s :

$$\delta (\mu\text{m}) = 0,063 t(\text{h})^{0,75} \quad (18)$$

L'état de surface a beaucoup moins d'influence en conditions dynamiques qu'en régime statique.

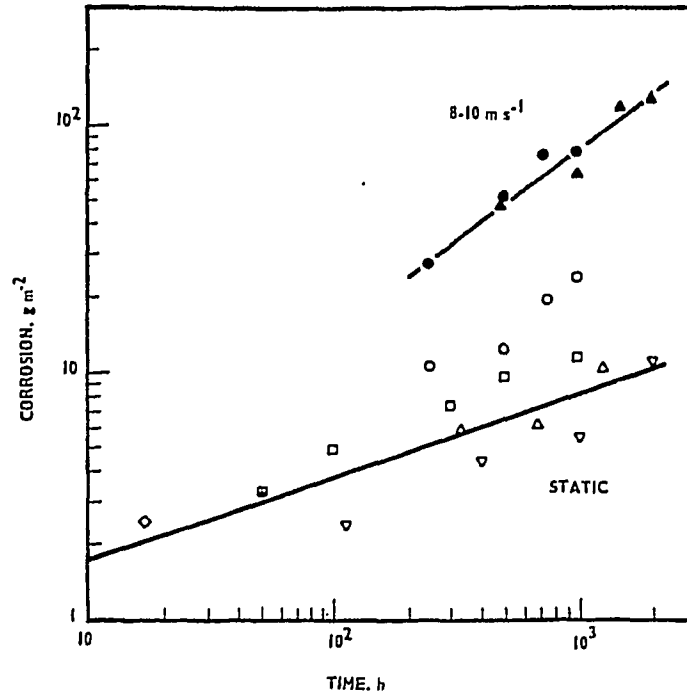


Figure 6 - Corrosion des aciers au carbone dans l'eau pure à 280-310°C. Résultats compilés par Mann [9].

3.3. Effet du pH

La corrosion est minimale dans le domaine pH 10-12 (mesuré à température ambiante), qui correspond au minimum de la solubilité de la magnétite. Le tableau I montre par exemple qu'après 500 h, elle est environ 10 fois moins élevée à pH 10 que dans l'eau pure. Les vitesses de corrosion dans les eaux de pH 10-12 en circulation sont comparables à celles mesurées dans l'eau pure en régime statique, à même température. La faible solubilité de la magnétite dans les eaux légèrement alcalines favorise la formation de la double couche de magnétite, même en régime dynamique. La cinétique de corrosion est parabolique ou cubique :

- Effertz [8] a mesuré, sur une période de 50 000 h, la perte de métal de tubes de chaudières *once-through* ayant fonctionné à 380°C, 300 bar, en présence d'eau à pH 9,5. La cinétique de corrosion la plus représentative est la suivante :

$$\delta (\mu\text{m}) = 0,17 t(\text{h})^{1/2} \quad (19)$$

- Dans des eaux de pH 10-12 à 300°C et sur des périodes atteignant 10 000 h, certains auteurs ont trouvé une cinétique cubique [9].

Le basculement d'une cinétique de type cubique ou parabolique vers une cinétique linéaire dépend vraisemblablement de la vitesse de circulation de l'eau et de l'effet des éléments d'alliage, présents à des teneurs variables dans les aciers au carbone et dans les aciers de chaudière utilisés industriellement (cf. § 3.6).

Dans les milieux fortement basiques désaérés, la corrosion augmente de façon monotone avec la concentration en OH^- , pour atteindre des valeurs très élevées dans la soude concentrée. La cinétique de corrosion des aciers au carbone dans les solutions 5

à 20 % en poids NaOH, dans le domaine de température 250-355°C, est de type parabolique [3, 13]. À 300°C, au-dessus d'une concentration de 2 % NaOH, la constante de vitesse de la loi parabolique est multipliée par 100 lorsque la concentration en soude est multipliée par 10 [6, 9].

3.4. Effet de la température

La figure 7 rassemble les résultats d'essais de laboratoire, en système statique ou dynamique, et de mesures faites sur des installations industrielles montrant l'influence de la température (1/T) sur la corrosion des aciers au carbone dans l'eau ou la vapeur à haute température. Dans tous ces cas, la cinétique de corrosion généralisée a été représentée sous la forme d'une loi parabolique. L'énergie d'activation déduite de ces données est de 31 kcal/mol pour les températures supérieures à 280°C [19]. Cette valeur est comparable à celles citées par d'autres auteurs : 29 kcal/mol dans l'eau et la vapeur (T ≥ 350°C) [15], 30 kcal/mol* dans NaOH 13 % entre 250 et 350°C [3]. Effertz donne une valeur plus élevée dans la vapeur entre 420 et 600°C : 46 kcal/mol [8].

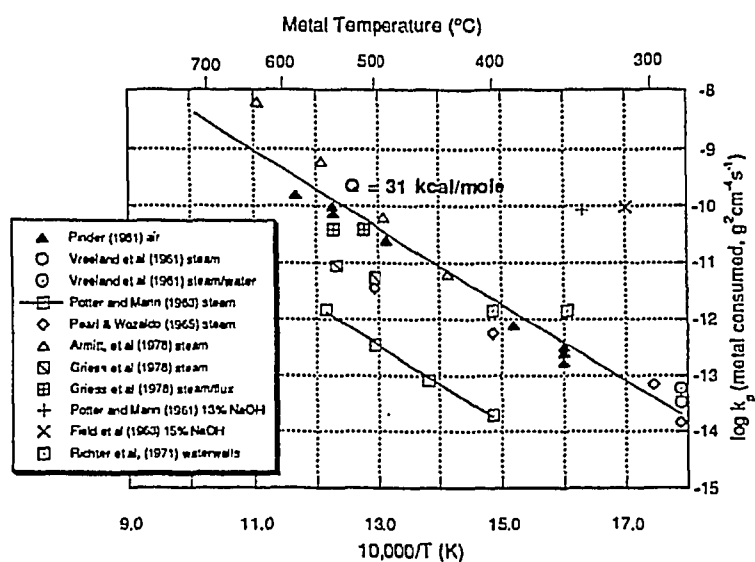


Figure 7 - Influence de la température sur la constante de vitesse de la loi parabolique de corrosion des aciers au carbone dans l'eau pure et la vapeur [19].

Wright [19] a proposé de prendre comme valeur de la constante de vitesse de la loi parabolique :

$$k_p \text{ (cm}^2\text{/s)} = 3,6 \times 10^{-4} e^{-31000/RT} \text{ (métal consommé)} \quad (20)$$

ce qu'on peut encore traduire sous la forme suivante :

$$\delta \text{ (}\mu\text{m)} = \{1,14 \times 10^4 e^{-15500/RT}\} t^{(h)1/2} \quad (21)$$

Remarque : Cette loi ne s'applique pas à la corrosion-érosion.

* La référence [3] donne en fait une valeur de 15 kcal/mol, correspondant à la moitié de l'énergie d'activation, qui a été corrigée par la suite.

3.5. Influence de l'oxygène

On connaît moins bien la structure et la morphologie des films d'oxyde formés en milieu oxygéné que celles des couches de magnétite formées dans les solutions désaérées. À 250-350°C, α -Fe₂O₃ est l'oxyde stable dans les eaux contenant suffisamment d'oxygène (cf. figure 1) ; en fait, on observe souvent une double couche, constituée d'une sous-couche interne de magnétite et d'une sous-couche externe de Fe₂O₃.

Pendant longtemps, on a pensé que les oxyhydroxydes ferriques ne sont pas protecteurs et considéré comme néfaste la présence d'oxygène dans l'eau des installations de production de vapeur (corrosion généralisée accrue par suite de l'action oxydante des dépôts ferriques, risques de corrosion par piqûres). On explique ainsi que, dans les centrales thermiques, les spécifications relatives à l'oxygène soient très sévères (l'eau d'alimentation des générateurs de vapeur des REP contient moins de 5 ppb O₂).

Au milieu des années 60, l'unanimité sur la nocivité de l'oxygène est remise en cause, car de nombreux auteurs mettent en évidence un effet inhibiteur de l'oxygène sur la corrosion des aciers dans l'eau pure :

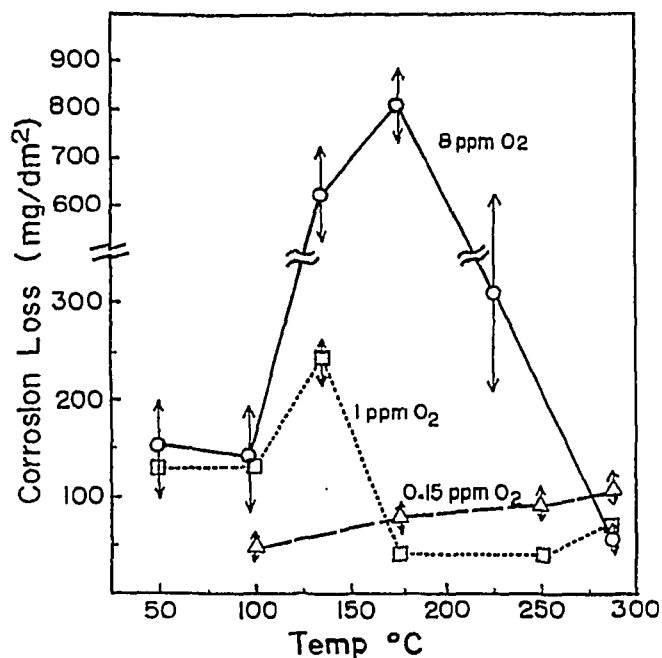
- Pearl et al [20-21] trouvent qu'une addition de 0,2 ppm d'oxygène a un effet nettement favorable sur la corrosion des aciers au carbone dans l'eau pure et diminue le relâchement du fer (essais en boucle entre 38 et 204°C). Ainsi, dans de l'eau à 204°C circulant à 2 m/s, la vitesse moyenne de corrosion passe de 21 μ m/an (< 1 ppb O₂) à 1,6 μ m/an pour 15 à 30 ppb O₂, et à 0,3 μ m/an pour 200 ppb O₂ + 25 ppb H₂ [21].

- Plusieurs chercheurs soviétiques [22-23] trouvent des résultats comparables, pour des teneurs en oxygène plus élevées (jusqu'à 10 ppm). La corrosion des aciers au carbone dans de l'eau à 300°C contenant 3 à 5 ppm O₂ et circulant à 8-10 m/s est de 0,6 μ m après 1000 h [22] ; cette valeur, soit 4,5 g/m², est nettement plus faible que la corrosion observée dans les mêmes conditions dans l'eau pure désaérée (cf. figure 6). Cependant, les éprouvettes présentent des piqûres après essai (l'eau utilisée contient 0,9 ppm Cl⁻).

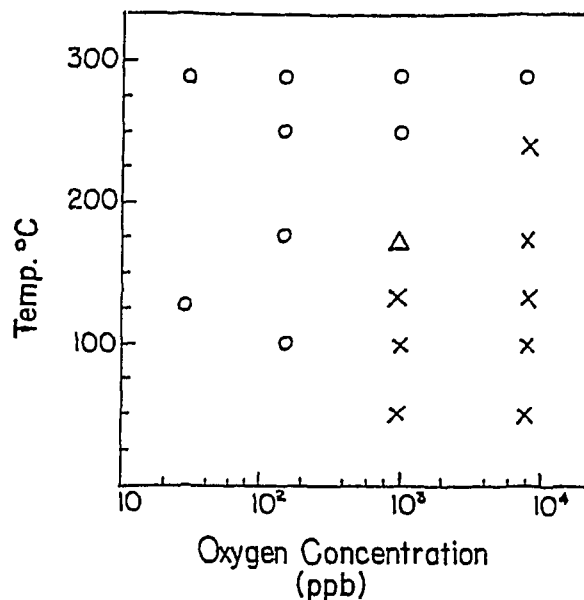
- Freier montre qu'une protection des chaudières peut être réalisée industriellement par passivation avec de l'eau déminéralisée contenant 60 à 80 ppb O₂ à température inférieure à 200°C, et 10 à 50 ppb O₂ au-dessus de 200°C, cet oxygène étant ajouté au moyen d'eau oxygénée [5, 24]. Cependant, en présence de chlorure (\geq 0,1 ppm Cl⁻), la couche protectrice est endommagée.

Cet effet inhibiteur de l'oxygène a été attribué par Berge à un empêchement de la solubilisation du fer ferreux dans les pores de l'oxyde, du fait de l'absence d'hydrogène (la réaction cathodique n'est plus la réduction de l'eau mais celle de l'oxygène) [5].

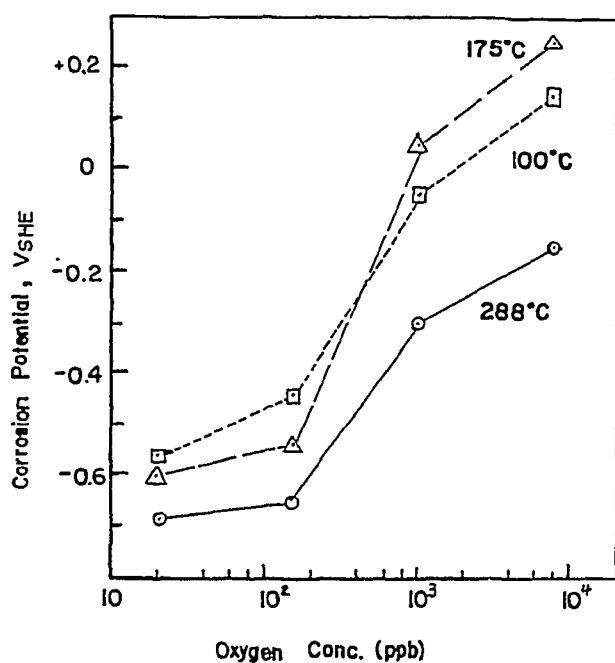
Les travaux réalisés plus récemment par l'EPRl [25] donnent une vue plus globale des effets de l'oxygène sur la corrosion des aciers au carbone dans l'eau pure à haute température. Les essais, d'une durée de 200 h, ont été effectués en boucle dans de l'eau pure contenant entre 20 ppb et 8 ppm O₂, à des températures comprises entre 50 et 288°C. La figure 8 présente les principaux résultats de ces essais. Dans l'eau oxygénée (1 et 8 ppm O₂), la corrosion passe par un maximum aux températures intermédiaires ; ce comportement est dû à la formation de piqûres (figures 8a et b). La corrosion par piqûres se produit lorsque le potentiel de l'acier est supérieur à - 0,2 V_{ENH} (figure 8c). À 288°C, la corrosion est faible et diminue avec la concentration en oxygène : elle passe de 100 mg/dm² (1,3 μ m) pour 0,02 et 0,15 ppm O₂ (les résultats



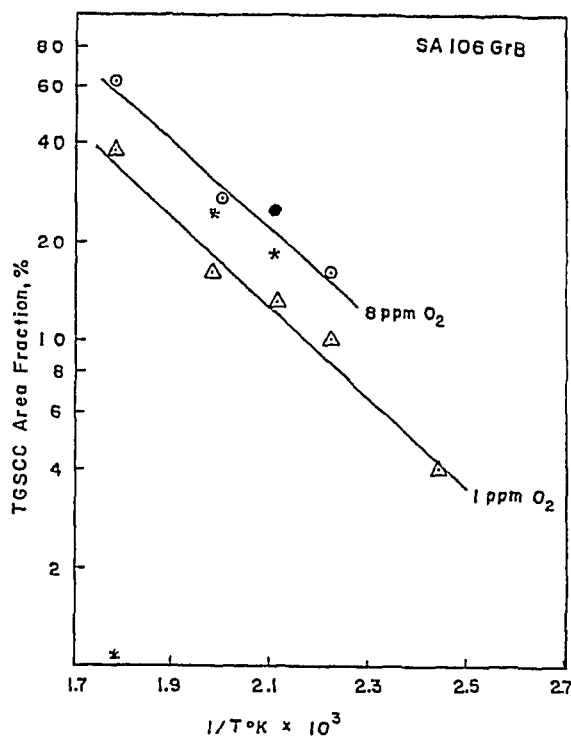
a)



b)



c)



d)

Figure 8 - Corrosion des aciers au carbone dans l'eau pure en fonction de la concentration en oxygène [25] :

- a) Corrosion généralisée après 200 h d'essai (100 mg/dm² ≡ 1,27 μm)
- b) Corrosion par piqûres (o : pas de piqûres, Δ : légère piqûration, x : piqûres)
- c) Potentiel de corrosion
- d) Sensibilité à la corrosion sous contrainte (* = 0,16 ppm O₂).

sont identiques pour ces deux concentrations), à 50 mg/dm² (0,6 µm) pour 8 ppm O₂. Aux faibles concentrations (≤ 500 ppb O₂), l'oxyde est constitué de Fe₃O₄ ; aux fortes concentrations (> 500 ppb O₂), l'oxyde est constitué de Fe₃O₄ et de α-Fe₂O₃ [25-26]. La sensibilité des aciers au carbone à la corrosion sous contrainte et à la fatigue-corrosion dans l'eau pure croît avec la teneur en oxygène (figure 8d). On considère généralement que cette sensibilité apparaît au-dessus de 100 ppb O₂ [27].

Si l'addition d'oxygène à de l'eau pure a un effet nettement favorable, les solutions alcalines (pH 10 à température ambiante) donnent des taux de corrosion très voisins pour 15 et 100 ppb O₂ [5].

On retiendra, en définitive, que la corrosion généralisée des aciers au carbone et le relâchement des oxydes de fer sont légèrement plus faibles dans l'eau pure faiblement oxygénée que dans l'eau pure désaérée. Le minimum de la corrosion et du relâchement se situe entre 20 et 200 ppb O₂, la corrosion étant alors 2 à 3 fois plus faible que dans l'eau désaérée [28]. Cependant, la présence d'oxygène accroît considérablement les risques de corrosion par piqûres, même pour de faibles teneurs en chlorure, ainsi que ceux de corrosion sous contrainte et de fatigue-corrosion au-dessus de 100 ppb O₂.

Remarque : On rappelle qu'en corrosion-érosion, l'effet inhibiteur de l'oxygène se manifeste pour de faibles teneurs, voisines de 5 ppb [29-30].

3.6. Influence des éléments d'alliage

Les métaux entrant, en tant qu'éléments résiduels ou éléments d'alliage, dans la composition des aciers au carbone et des aciers de chaudière ont vraisemblablement une influence sur leur résistance à la corrosion généralisée dans l'eau à haute température. On pourrait expliquer ainsi certaines contradictions apparentes de la littérature concernant les cinétiques de corrosion observées en régime dynamique : une cinétique linéaire correspondrait au comportement intrinsèque du fer, les cinétiques de type parabolique ou cubique traduiraient l'effet de certains éléments résiduels. Cette hypothèse n'a pas tellement été examinée dans le cas de la corrosion généralisée des aciers au carbone dans les eaux neutres ou légèrement alcalines, mais a été bien établie pour d'autres situations.

Ainsi, il a été clairement montré que la corrosion généralisée des aciers dans les solutions acides chlorurées à 300°C (conditions statiques) dépend de leur composition. La corrosion des aciers 16 MND 5 ou 10 CD 9-10 est plus faible que celle d'un acier 15 D 3, qui est elle-même moins élevée que celle d'un acier A37 [31]. Le molybdène, le chrome ont une influence favorable, mais vraisemblablement du fait de la présence d'autres éléments comme le silicium ou le manganèse* [13, 32]. Certains auteurs considèrent pourtant que les aciers au chrome faiblement alliés (< 5 % Cr) présentent une vitesse de corrosion tout à fait comparable à celle des aciers au carbone [33].

On rappelle par ailleurs que la résistance à la corrosion-érosion des aciers au carbone dans l'eau désaérée est étroitement liée à leur composition et à la présence, même à l'état de traces, d'éléments comme le chrome, le molybdène ou le cuivre. Entre 0,01 et 0,1 %, le chrome réduit considérablement la vitesse de corrosion-érosion.

* Dans NiCl₂ 0,1 M à 300°C, le fer pur (0,044 % Cr) et l'alliage pur Fe-1% Cr présentent la même cinétique de corrosion ; ils se corrodent presque deux fois plus qu'un acier de type A37 [32].

3.7. Résumé

Les différentes cinétiques de corrosion obtenues en milieux désaérés, ainsi que les conditions dans lesquelles elles ont été déterminées sont récapitulées au tableau II. La figure 9 montre, au vu de ces résultats, la plus probable cinétique de corrosion des aciers au carbone autour de 300°C, dans l'eau à pH 7 ou 10 et dans NaOH 3,25 M (13 % en poids), en conditions statiques et dynamiques.

TABLEAU II - Cinétiques de la corrosion généralisée des aciers au carbone autour de 300°C, dans l'eau à pH 7, dans l'eau à pH 10 et dans NaOH 3,25 M, en conditions statiques et dynamiques.

Milieu (pH _{25°C})	Température (°C)	Conditions*	Cinétique de corrosion $\delta (\mu\text{m}) = f(t_{\text{heures}})$	Réf.
Eau pH 7	280-310	s	$0,10 t^{1/3}$	[9]
	300	d (5 m/s)	$4,5 + 50 (t - 500)/8760$	[5]
		d (10 m/s)	$6,0 + 63 (t - 500)/8760$	[5]
		d (18 m/s)	$7,0 + 70 (t - 500)/8760$	[5]
	280-310	d (8-10 m/s)	$0,063 t^{0,75}$	[9]
	≥ 300	d	$\{1,14 \times 10^4 e^{-15500/RT}\} t^{1/2}$	[19]
Eau pH 10	300	-	$3 \times 10^{-4} t$	[17]
	280-310	d	$0,10 t^{1/3}$	[9]
	380 300	d d	$0,17 t^{1/2}$ $0,0325 t^{1/2} **$	[8]
NaOH 3,25 M	300-315	s	$1,3 t^{1/2}$	[3, 9]

* Conditions : statiques (s), dynamiques (d)

** Dédit de la loi déterminée par [8] à 380°C en prenant $E = 31 \text{ kcal/mol}$.

Dans l'eau pure (pH 7) désaérée, la corrosion suit une cinétique de type cubique en régime statique et de type linéaire en régime dynamique. L'écart entre les deux lois de vitesse apparaît pour de courtes durées d'exposition ($\approx 10 \text{ h}$) et augmente avec le temps (cf. aussi figure 6).

Dans l'eau légèrement alcaline (pH 10) désaérée, la corrosion en conditions statiques est comparable à celle observée dans l'eau pure, la perte de métal étant toutefois un peu plus faible à pH 10 qu'à pH 7 pour les durées d'exposition inférieures à 10^4 h , et un peu plus forte pour les durées d'exposition supérieures. Cette inversion traduit l'effet de la loi puissance de la cinétique de corrosion : cinétique cubique dans l'eau à pH 7, parabolique dans l'eau à pH 10.

En revanche, en régime dynamique, la corrosion est beaucoup plus faible dans l'eau légèrement alcaline (pH 10) que dans l'eau pure (environ un ordre de grandeur), bien que la cinétique de corrosion soit également linéaire. L'écart entre les deux lois de vitesse apparaît pour des durées d'exposition nettement plus longues à pH 10 qu'à pH 7.

4. CONCLUSION

À travers cette courte note, nous avons cherché à résumer, sans souci d'exhaustivité, les principales connaissances sur la corrosion généralisée des aciers au carbone dans l'eau à haute température.

Perte de métal (μm)

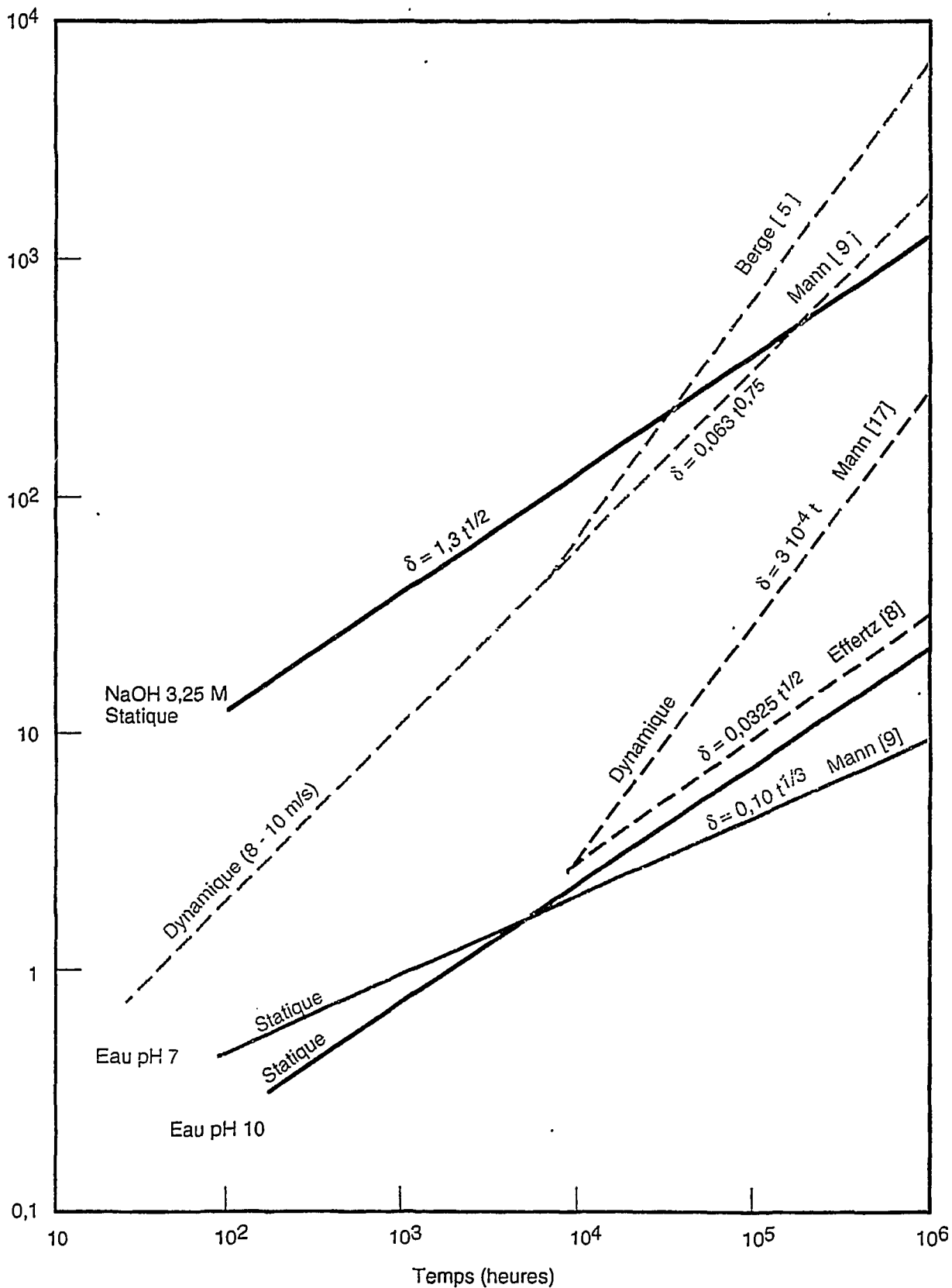


Figure 9 - Allure la plus probable de la cinétique de corrosion généralisée des aciers au carbone autour de 300°C , dans l'eau à pH 7 ou 10 et dans NaOH 3,25 M (solutions désaérées), en conditions statiques et dynamiques.

Dans l'eau pure ou légèrement alcaline désaérée, les aciers se recouvrent d'une couche protectrice de magnétite, soit sous forme d'une double couche (oxyde de Potter et Mann), soit sous forme d'une mono-couche (oxyde de Bloom). La morphologie de la couche d'oxyde et la cinétique de corrosion dépendent des paramètres expérimentaux contrôlant la solubilité de la magnétite C_{eq} et l'écart de la solubilité du fer à la saturation ($C_{eq} - C$). L'hydrogène et un bas pH favorisent la "solubilisation" de la magnétite, le transfert de masse nuit à la redéposition de la magnétite.

La cinétique de la corrosion est cubique ou parabolique en conditions statiques, et tend vers une loi linéaire en conditions dynamiques. En régime dynamique, la corrosion est nettement plus faible dans l'eau à pH 10 que dans l'eau pure à pH 7, d'au moins un ordre de grandeur.

L'énergie d'activation de la corrosion est de 130 kJ/mol (31 kcal/mol), ce qui correspond, vers 300°C, à un doublement de la corrosion pour une augmentation de température de 15°C.

À de faibles teneurs (100-200 ppb), l'oxygène diminue la corrosion généralisée, mais accroît les risques de corrosion par piqûres, même pour de faibles teneurs en chlorure, ainsi que ceux de corrosion sous contrainte ou de fatigue-corrosion.

La composition de l'acier a vraisemblablement une influence sur la cinétique de corrosion en régime dynamique ; des travaux complémentaires seraient nécessaires pour préciser l'effet de certains éléments résiduels.

Références bibliographiques

- [1] Bouchacourt M., Rapport EMA HT-45/COM 1520-A du 26 janvier 1993.
- [2] Pichon C., Note RE.93.L442 du 14 décembre 1993 ; Note RE 94 FC 092 du 21 février 1994.
- [3] Potter E.C., Mann G.M.W., 1st International. Congress on Metallic Corrosion, Londres, 10-15 avril 1961, Butterworths, 1962, p. 417.
- [4] Castle J.E., Masterson H.G., Corrosion Science, 6, 93 (1966).
- [5] Berge Ph., Colloque EDF-ADERP, Ermenonville, 13-17 mars 1972.
- [6] Bignold G.J., Garnsey R., Mann G.M.W., Corrosion Science, 12, 325 (1972).
- [7] Huijbregts W.M.M., Snel A., Kema N.V., 5th Int. Congress on Metallic Corrosion, Tokyo, Mai 1972, NACE, 1974, p. 857.
- [8] Effertz P.H., 5th Int. Congress on Metallic Corrosion, Tokyo, Mai 1972, NACE, 1974, p. 920.
- [9] Mann G.M.W., in High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions, Guildford, 7-12 janvier 1973, Nace-4, 1976, p. 34.
- [10] Bignold G.J., in High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions, Guildford, 7-12 janvier 1973, Nace-4, 1976, p. 499.
- [11] Berge Ph., Ribon C., Saint-Paul P., Corrosion, 32, 223 (1976).
- [12] Tomlinson L., Corrosion, 37, 591 (1981).
- [13] Broomfield J.P., Forrest J.E., Holmes D.R., Manning M.I., Rapport EPRI NP-4647, Juillet 1986.
- [14] Bornak W.E., Corrosion, 44, 154 (1988).
- [15] Robertson J., Corrosion Science, 29, 1275 (1989).
- [16] Noel D., Communication personnelle.
- [17] Mann G.M.W., Combustion, 50, 28 (Août 1978).
- [18] Warzée M., Maurice M., Sonnen C., Waty J., Berge Ph., Revue de Métallurgie, 61, 593 (1964).
- [19] Wright I.G., Agrawal A.K., Proceedings of the Int. Conf. on Interaction of Iron-Based Materials with Water and Steam, Heidelberg, 3-5 juin 1992, éd. B. Dooley et A. Bursik, p. 23-1.
- [20] Vreeland D.C., Gaul G.G., Pearl W.L., Corrosion, 17, 269t (1961) ; *ibid.* 18, 368t (1962).
- [21] Brush E.G., Pearl W.L., Corrosion, 28, 129 (1972).
- [22] Nesmeyanova K.A., Matzkevich E.B., Kasatkina V.G., Proc. of 3rd Int. Congress on Metallic Corrosion, Moscou, 1966, Vol. 4, p. 270.
- [23] Tolstykh A.N., Shtin A.P., Smyshlyaev V.Yu., Thermal Engineering, 32 (8), 467 (1985).
- [24] Van Muylder J., Rapports Techniques CEBELCOR, Vol. 126, RT.223 (1975).
- [25] Mizuno T., Pednekar S., Szklarska-Smialowska Z., MacDonald D.D., Proc. of the International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear

Power Systems-Water Reactors, Myrtle Beach, 22-25 Août 1983, Nace, 1984, p. 395 ; 2ème source : Rapport EPRI NP-2853, Février 1983.

- [26] Mabuchi K., Horii Y., Takahashi H., Nagayama M., *Corrosion*, 47, 500 (1991).
- [27] Wagner D., Rapport Framatome EE/M DC 0569 du 2 janvier 1987.
- [28] Nikitin V.I., Conference on Interaction of Iron-Based Materials with Water and Steam, Heidelberg, 3-5 juin 1992, éd. B. Dooley et A. Bursik, p. 17-1.
- [29] Woolsey I.S., Bignold G.J., de Whalley C.H., Garbett K., in *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 4*, BNES, Londres, 1986, Vol. 1, p. 337.
- [30] Bouchacourt M., 6th Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, BNES, Bournemouth, 14 octobre 1992.
- [31] Prioux B., Rapport EMA HT-47/NEQ 1116-A du 11 septembre 1991.
- [32] Mann G.M.W., Teare P.W., *Corrosion Science*, 12, 361 (1972).
- [33] Lesurf L.E., Bryant P.E.C., Tanner M.G., *Corrosion*, 23, 57 (1967).



*Direction des Etudes
et Recherches*

*Service Information
Prospective et Normalisation*

CLAMART

Le 07/09/95

*Département Systèmes d'information
et de documentation*

*Groupe Exploitation
de la Documentation Automatisée*

1, avenue du Gal de Gaulle
92141 CLAMART Cedex
tel : 47 65 56 33

CEA

MIST/SBDS/SPRI
CENTRE DE SACLAY

91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

à l'attention de :

MEMOIRE TECHNIQUE ELECTRONIQUE

Cette feuille est détachable grâce à la microperforation sur le coté droit.

Référence de la demande : **F542241**
Origine : **CATALOGUE DES NOTES DER**

Votre commande :

Numéro du document : **95NB00051**

Titre : **LA CORROSION GENERALISEE DES ACIERS AU CARBONE DANS L'EAU A HAUT
E TEMPERATURE**

Auteurs : **GRAS J. M.**

Source : **COLL. NOTES INTERNES DER. PRODUCTION D'ENERGIE (HYDRAULIQUE, THE**
Serial :

Référence du document : **SANS**

Nombre de pages: **0002**

Nombre d'exemplaires : **001**

Support : **P**