

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Mémoire de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du
Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Métallurgie

Thème

***ETUDE DE LA CORROSION DES
BACS DE STOCKAGE DE GNL***

Encadré par :

Pr. DJEGHLAL Mohamed Lamine

Réalisé par :

Mr. FOUROU Abderaouf

Promotion juin 2013

10, Avenue Hassen Badi El-Harrach, Alger

الملخص

الهدف من هذا البحث هو فهم ميكانيزمات تآكل خزانات الغاز الطبيعي المميع، الناجمة أساسا عن مياه شبكة مكافحة الحرائق، والعثور على علاقة بين سرعة التآكل و نسبة الكلور في الماء. وذلك من أجل تحسين وترشيد استخدام المبيدات البيولوجية. ينبغي علينا تقدير الحد الأقصى لمعدل التدهور المقبول، مع الحرص على البقاء ضمن المعايير في نسب تآكل الفولاذ ASTM A36.

في هذا السياق، أجرينا تشخيص مجهري و ميكانيكي للمعدن، وبالنسبة للتشخيص الكهروكيميائي، قمنا بأجراء تحليل كيميائي و فيزيوكيميائي لعينة من الماء المعالج المأخوذة من شبكة مكافحة الحرائق، ثم قمنا بتقييم نمو معدلات التآكل، فيما بعد درسنا التصرف الكهروكيميائي للفولاذ A36 في المياه العذبة و المياه المثبطة. وقد أجريت هذه الدراسة عن طريق قياس الكمون في دارة مفتوحة، والاستقطاب الديناميكي وذلك باستقراء خطوط Tafel ومقاومة الاستقطاب الخطي.

الكلمات المفتاحية: التآكل، خزانات الغاز الطبيعي المميع، الفولاذ A36، التجارب الكهروكيميائية، الاستقطاب.

Résumé

L'objectif de ce mémoire est de comprendre les mécanismes de la corrosion des bacs de stockage de GNL, causée essentiellement par les eaux de réseau anti-incendie et trouver la corrélation entre la vitesse de corrosion et le taux de chlorinité de l'eau. Afin d'optimiser et de rationaliser l'utilisation des biocides. On doit estimer le taux de dégradation limite (critique) acceptable, toute en restant dans les normes de vitesses de corrosion pour l'acier ASTM A36.

Dans ce contexte, nous avons effectué une caractérisation métallographique et mécanique de notre matériau ; pour la caractérisation électrochimique, on a fait une analyse chimique et physico-chimique de l'échantillon de l'eau de mer traitée prélevé du circuit anti-incendie, on a procédé à une évaluation de la croissance des vitesses de corrosion, ensuite nous avons étudié le comportement électrochimique de l'acier A36 dans l'eau douce et l'eau inhibée. Cette étude est réalisée par des mesures de potentiels en circuit ouvert, la polarisation potentio-dynamique par l'extrapolation des droites de Tafel et la résistance de polarisation linéaire.

Mots clés: corrosion, bac de stockage de GNL, acier A36, tests électrochimiques, polarisation.

Abstract

The objective of this memory is to understand the mechanisms of LNG storage tanks corrosion, caused mainly by fire-water network, and to find the correlation between the corrosion rate and water chlorinity. For optimize and rationalize the use of biocides. We must to estimate the critical degradation rate acceptable, while remaining in the standards of the steel ASTM A36 corrosion rate.

In this contest, we carried out a metallographic and mechanical characterization of our material; for the electrochemical characterization, we have done a chemical and physicochemical analysis of the fire-water sample, we preceded to an evaluation of corrosion growth rates, then we carried out a study of steel A36 electrochemical behaviour in a fresh water and an inhibited water. This study was realized by measurements of open circuit potentials, the potentiometer dynamic polarization by extrapolating the straight Tafel and linear polarization resistance.

Key words: corrosion, LNG storage tank, steel A36, electrochemical tests, polarization .

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents qui m'ont épaulé tout au long de ma vie, qui ont été un modèle pour moi, et que j'admire et j'aime.

A mes sœurs et frères.

A tous mes amis.

A tous ceux qui me sont chers.

Raouf

Remerciements

Tout d'abord je remercie **Allah** le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience de mener à bien mon projet de fin d'études, ainsi que mes très chers parents pour toute l'aide et le soutien qu'ils m'ont offert tout au long de mes études.

Je tiens remercier mon encadreur **Mr DJEGHLAL Mohamed Lamine** pour la confiance qu'il m'a accordée, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ses précieux conseils et sa disponibilité.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **M. BOUABDALLAH** de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Je tiens à remercier également Monsieur **E.SALHI** et Monsieur **K. ABADLI** pour avoir bien voulu accepter d'être membre du jury.

Mes remerciements vont également à tout le personnel du complexe GL1K de Skikda, en particulier Monsieur **A.DEMBRI** Le chef de service inspection et Monsieur **S.KAFI** Cadre d'Etude Technique.

Je n'oublie pas de remercier les enseignants du département de Métallurgie à l'école nationale polytechnique pour m'avoir offert, ainsi qu'à tous mes camarades de la promotion, une bonne formation au bout des trois années qu'on a passé ensemble sous le toit de notre département.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin.

Table des matières

ÉTUDE THÉORIQUE

Chapitre I : Corrosion et électrochimie

Introduction générale	1
I. Définition de la corrosion	3
II. Types de corrosion d'un métal	3
II.1 La corrosion chimique.....	3
II.2 La corrosion électrochimique.....	4
II.3 La corrosion bactérienne.....	4
III. Aspects électrochimiques de la corrosion humide	6
III.1 Nature électrochimique de la corrosion.....	6
III.2 Potentiel d'un métal par rapport à un électrolyte.....	7
III.2.1 Potentiel d'équilibre d'une électrode - Relation de Nernst.....	8
III.2.2 Potentiel de corrosion (dissolution).....	8
III.3 Etablissement des diagrammes de Pourbaix (Potentiel-pH).....	8
III.4 Mesure du potentiel d'un métal dans une solution.....	10
III.4.1 Mesure du potentiel électrochimique.....	10
III.4.2 Électrode de référence.....	10
III.4.3 L'électrolyte.....	10
III.5 Mécanisme des réactions électrochimiques.....	10
III.5.1 Le transport de masse.....	10
III.5.2 Le transfert de charge.....	11
III.5.3 Les processus d'adsorption ou de désorption.....	11
III.6 Polarisation et surtension d'une électrode.....	11
III.6.1 Polarisation d'activation.....	11
III.6.2 Polarisation de concentration.....	14
III.6.3 Polarisation de résistance.....	15
III.7 Courbes de polarisation.....	15
IV. Formes de corrosion	16
IV.1 Corrosion généralisée ou uniforme.....	16
IV.2 Corrosion localisée.....	17
IV.2.1 Corrosion par piqûres.....	17
IV.2.2 Corrosion caverneuse.....	18

IV.2.3 Corrosion intergranulaire	18
IV.2.4 Corrosion galvanique	19
IV.2.5 Corrosion sous contrainte.....	19
IV.2.6 Corrosion-érosion.....	20
I. Présentation du complexe GL1K de SKIKDA.....	21
I.1 But du stockage à l'état liquide.....	22
I.2 Caractéristiques générales du produit stocké (GNL).....	22
II. Description des bacs de stockage	23
II.1 L'isolation thermique.....	25
II.2 L'enveloppe externe	27
III. Nature de la corrosion des bacs de stockage du GNL	27
IV. Principaux facteurs de la corrosion.....	29
V. Moyens de protection contre la corrosion	29
V.1 Protection par revêtement	30
V.1.1 Revêtements minéraux et organiques (Peintures)	30
V.1.2 Revêtements métalliques	30
V.2 Emploi d'inhibiteurs de corrosion	30
V.3 Protection électrochimique	31
V.3.1 Protection cathodique	31
V.4 Protection anodique	32
V.5 Le choix des matériaux.....	32

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Chapitre III : Techniques expérimentales

I. Identification du matériau	33
II. Techniques expérimentales.....	34
II.1 Technique d'analyse métallographique.....	34
II.1.1 Préparation des échantillons	34
II.1.2 Attaque chimique.....	35
II.1.3 Le microscope optique.....	35
II.2 Caractérisation mécanique	36
II.2.1 Test de micro-dureté	36
II.2.2 Principe	36
II.3 Caractérisation électrochimique.....	38
II.3.1 Élaboration de l'électrode de travail.....	38
II.3.2 Milieu de travail réel.....	38

II.3.3 Appareillage de mesure.....	41
II.3.4 Tests électrochimiques.....	42
II.3.5 Paramètres des essais électrochimiques.....	46
Chapitre IV : Résultats et interprétations	
I. Caractérisation métallographique.....	47
I.1 L'observation microscopique	47
I.2 Analyse quantitative	47
II. Caractérisation électrochimique	49
II.1 Évolution du potentiel libre de l'acier A36.....	49
II.2 Courbes de polarisation potentiodynamique.....	51
II.2.1 Première série des tests de polarisation	51
II.2.2 Deuxième série des tests de polarisation	56
II.2.3 Comparaison entre Les courbes de polarisation de l'acier A36 dans les milieux étudiés.....	60
III. Solutions envisagées.....	61
Conclusion générale.....	63
Références bibliographiques.....	64
Annexes.....	67

Liste des figures

Chapitre I : Corrosion et électrochimie

Figure I.1 Différents types de couches de corrosion	5
Figure I.2 Structure atomique et électrique de l'interface métal-solution	6
Figure I.3 La double couche électrochimique : distribution des charges et variation du potentiel électrique en fonction de la distance (x) à la surface de l'électrode.....	7
Figure I.4 Le diagramme potentiel-pH du fer à la température de 25 °C.....	9
Figure I.5 Etapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.....	11
Figure I.6 Courant à une électrode selon la loi de Butler-Volmer	12
Figure I.7 Droites de Tafel correspondantes à la courbe intensité-potentiel	13
Figure I.8 Polarisation de diffusion	14
Figure I.9 Courbes de polarisation	15
Figure I.10 Schéma d'une courbe de polarisation expérimentale	16
Figure I.11 Corrosion uniforme.....	16
Figure I.12 Coupes transversales montrant les morphologies des piqûres.....	17
Figure I.13 Corrosion caverneuse.....	18
Figure I.14 Corrosion intergranulaire	19
Figure I.15 Corrosion galvanique.....	19
Figure I.16 Corrosion sous contrainte Tuyauterie 316L.....	20
Figure I.17 corrosion- érosion	20

Chapitre II: Les bacs de stockage de GNL

Figure II.1 Réservoir à toit fixe	25
Figure II.2 Bac de stockage de GNL du complexe GL1K (Skikda)	25
Figure II.3 Fondation composite avec anneau de béton (isolation)	26
Figure II.4 Protection cathodique par anode sacrificielle.....	31
Figure II.5 Protection cathodique par courant imposé	32

Chapitre III : Techniques expérimentales

Figure III.1 Photographie des échantillons enrobés	34
--	----

Figure III.2 Polisseuse mécanique.....	35
Figure III.3 Microscope optique	36
Figure III.4. Micro-duromètre SIMADZU HMV-M3.....	36
Figure III.5 Exécution et mesure de l'essai de micro-dureté Vickers	37
Figure III.6.a Photographie de l'électrode de travail préparée	38
Figure III.6.b Représentation schématique de l'électrode préparée	38
Figure III.7 Électrode de référence au calomel saturé (ECS)	41
Figure III.8 Matériels utilisés pour l'étude électrochimique	42
Figure III.9 Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et représentation graphique de la corrosion électrochimique.....	43
Figure III.10 Extrapolation des droites de Tafel.....	44
Figure III.11 Représentation schématique de la courbe de résistance de polarisation ($R_p = \Delta E / \Delta I$)	45

Chapitre IV : Résultats et interprétations

Figure IV.1 Aspect microstructural de l'acier A36	47
Figure IV.2 Image traitée	48
Figure IV.4 Superposition des courbes $E = f(t)$ de l'acier A36 dans les trois milieux.....	49
Figure IV.5 Logiciel de mesure VoltaMaster4 permet de tracer les droites de Tafel et mesurer E_{corr}	51
Figure IV.6 Courbe de polarisation potentiodynamique en coordonnées semi-logarithmiques (droites de Tafel) de l'acier A36 dans l'eau de mer +javel 2 mg/l.....	52
Figure IV.7 Courbe de polarisation potentiodynamique en coordonnées semi-logarithmiques (droites de Tafel) de l'acier A36 dans l'eau de mer +javel 1 mg/l.....	53
Figure IV.8 Courbe de polarisation potentiodynamique en coordonnées semi-logarithmiques (droites de Tafel) de l'acier A36 dans l'eau de mer +javel 0.5 mg/l	54
Figure IV.9 Courbe de polarisation potentiodynamique en coordonnées semi-logarithmiques (droites de Tafel) de l'acier A36 dans l'eau de mer	56
Figure IV.10 Courbe de polarisation potentiodynamique en coordonnées semi-logarithmiques (droites de Tafel) de l'acier A36 dans l'eau douce	57
Figure IV.11 Courbe de polarisation potentiodynamique en coordonnées semi-logarithmiques (droites de Tafel) de l'acier A36 dans l'eau douce +inhibiteur	58
Figure IV.12 Superposition des courbes potentiodynamique dans différents milieux	60

Liste des tableaux

Chapitre I : Corrosion et électrochimie

Tableau I.1 Les correspondances entre les différentes électrodes de références.....	10
---	----

Chapitre II: Les bacs de stockage de GNL

Tableau II.1 Composition du gaz naturel	23
Tableau II.2 Caractéristiques principales des bacs de stockage	24
Tableau II.3 Les principaux facteurs de corrosion	29

Chapitre III : Techniques expérimentales

Tableau III.1. Composition chimique du substrat en acier A36.....	33
Tableau III.2. Caractéristiques mécaniques de l'acier A36.....	33
Tableau III.3 Résultats du calcul de la micro-dureté moyenne Vickers.....	37
Tableau III.4 Composition chimique de l'eau de mer.....	39
Tableau III.5 Les paramètres des essais électrochimiques	46

Chapitre IV : Résultats et interprétations

Tableau IV.1 Potentiel libre de l'acier A36 immergé dans les trois milieux corrosifs	49
Tableau IV.2 Résultats des essais potentio-dynamiques dans l'eau de mer +javel 2mg/l .	52
Tableau IV.3 Résultats des essais potentio-dynamiques dans l'eau de mer +javel 1mg/l .	53
Tableau IV.4 Résultats des essais potentio-dynamiques dans l'eau de mer+javel $\frac{1}{2}$ mg/l .	54
Tableau IV.5 Résultats des essais potentio-dynamiques dans l'eau de mer	56
Tableau IV.6 Résultats des essais potentio-dynamiques dans l'eau douce	57
Tableau IV.7 Résultats des essais potentio-dynamiques dans l'eau douce + inhibiteur ...	58

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

L'importance énorme de la corrosion pour notre société n'est plus à démontrer, elle touche toutes les réalisations de l'ingénieur, de plus grandes aux plus petites. Dans les pays industrialisés les coûts de la corrosion représentent 3 à 4% du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel [1].

Les effets directs ou indirects de la corrosion sont résumés ci-après :

- coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer ;
- coût de l'entretien et de contrôle (mise en peinture, protection cathodique...)
- coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles ;
- augmentation des coefficients de sécurité ;
- contamination du produit par produits de corrosion ;
- arrêt de production ...

Dans le secteur des hydrocarbures, la majorité des équipements utilisés par la société SONATRACH (tubing, séparateurs, bacs de stockage, pipelines, colonnes, échangeurs,...) sont en acier au carbone. Ces aciers représentent environ 90% en volume de l'acier utilisé. Leurs applications résident dans les constructions des canalisations destinées au transport et au stockage du gaz et du pétrole.

Au niveau du complexe de liquéfaction de gaz naturel GL1K de Skikda, les plans de maintenance anticorrosion des bacs de stockage de GNL sont presque toujours inexistantes ou inadéquates ; habituellement on introduit la corrosion des équipements dans la catégorie des désagréments mineurs qui peuvent survenir à un moment ou à un autre. Presque toujours ce phénomène ne jouit pas de la considération nécessaire du fait que le processus de corrosion peut s'avérer très long. Les premiers signes sont souvent imperceptibles et une fois constatés, ils deviennent irréversibles.

Afin de faire face à cette situation, notre étude porte sur le ralentissement de la dégradation des bacs de stockage au contact d'un environnement agressif à savoir l'eau de mer. Après une récapitulation des aspects théoriques généraux du phénomène de corrosion nous établirons une série de tests électrochimiques d'un échantillon du bac dans des milieux différents.

L'objectif principal de ce mémoire est donc de mettre en évidence, des propositions pour remédier à la corrosion des bacs de stockage.

La présentation de ce travail est scindée en deux parties :

❖ Une recherche bibliographique ayant conduit à l'élaboration de deux chapitres :

Le premier chapitre présente d'abord une synthèse d'une recherche bibliographique sur la corrosion (définition, types, aspects électrochimiques, relation courant-potentiel, loi de Nernst, les mécanismes de corrosion, diagramme de Pourbaix, droites de Tafel et les différentes formes de corrosion).

Dans le deuxième chapitre nous présentons une étude générale sur les bacs de stockage (produit stocké, caractéristiques principales, nature de la corrosion et ses principaux facteurs et enfin les moyens de protection contre la corrosion).

❖ Une étude expérimentale concernant les caractérisations de l'acier ASTM A36 et qui a également conduit à l'élaboration de deux chapitres :

Le troisième chapitre est réservé à la caractérisation de notre matériau et les procédures expérimentales utilisées: caractérisation métallurgique, mécanique, essais électrochimiques.

Nous exposons dans le quatrième chapitre les différents résultats obtenus et les interprétations, ainsi que les recommandations suggérées.

Le mémoire s'achève enfin, par une conclusion générale relatant les différents résultats obtenus et des perspectives.

ÉTUDE
THÉORIQUE

CHAPITRE I : CORROSION ET ÉLECTROCHIMIE

La corrosion est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de De la Rive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791-1867) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique.

Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, ni à la compréhension de la corrosion humide. La corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau. Elle est typique de la corrosion par les gaz et se rencontre à haute température.

La corrosion humide est certainement la plus répandue, elle fait intervenir soit de l'eau ou de l'humidité, soit un acide. De la Rive concluait que la corrosion est attribuable à un effet électrolytique provoqué par la présence d'impuretés dans le métal [1].

I. Définition de la corrosion

Du point de vue étymologique, le mot corrosion appartient à la même famille que le mot latin *corroder* qui signifie ronger, attaquer [2].

D'une manière générale, la corrosion peut être définie comme étant une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et les céramiques. Elle résulte d'une interaction physico-chimique entre le métal et son milieu environnant [2,3]. Entraînant des modifications de ses propriétés susceptibles de conduire à un dysfonctionnement du système auquel il participe [3].

II. Types de corrosion d'un métal

Il existe trois types de corrosion :

II.1 La corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux, il apparaît un phénomène dit la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à la surface même. La corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique [4].

II.2 La corrosion électrochimique

Dans le cas des matériaux métalliques, la corrosion est généralement d'origine électrochimique, c'est-à-dire qu'elle consiste en une réaction chimique marquée par un transfert d'électrons entre deux espèces chimiques. Habituellement, les atomes métalliques perdent ou donnent des électrons lors d'une réaction dite d'oxydation. Ainsi, le métal hypothétique **M** de valence **n** (ou ayant **n** électrons de valence) peut s'oxyder selon réaction:



Où :

M devient un ion positif \mathbf{M}^{n+} en perdant ses n électrons de valence et \mathbf{e}^{-} symbolise un électron [4].

II.3 La corrosion bactérienne

Elle est due à un métabolisme bactérien dont le mécanisme est analogue à celui de la corrosion électrochimique. Ce type de corrosion est essentiellement rencontré dans les installations d'injection d'eau [5].

Nous distinguerons en première approximation deux grandes familles de corrosion :

❖ Corrosion sèche : corrosion par les gaz à hautes températures représentant 3% du total des cas.

❖ Corrosion humide : (en milieu aqueux) à température ambiante représentant 97% des cas.

❖ La corrosion sèche (en général attaque d'un métal par un gaz)

Elle est souvent associée aux hautes températures ($T > 260^{\circ}\text{C}$), il s'agit d'une réaction chimique d'oxydo-réduction entre le métal et un agent non métallique :



Où **X** : est un produit de corrosion le plus souvent solide.

Ainsi, les principaux gaz corrosifs sont l'oxygène, les gaz oxygénés tels que CO_2 , CO , ou H_2O , les composés contenant du soufre (H_2S , SO et SO_2) et les halogènes (Chlore et dérivés, fluor et composés organofluorés) [6]. Avec formation d'un composé (oxyde, chlorure, sulfure, fluorure), en milieu gazeux. La vitesse de réaction (donc la consommation du métal) dépend :

- de la température : la vitesse s'accroît à haute température ;
- de l'enthalpie de réaction, qui doit nécessairement être négative pour que la réaction se produise spontanément : plus elle est forte en valeur absolue, plus la réaction est rapide ;

- de la concentration du milieu en agent corrosif ;
- du temps, compte tenu de la nature plus ou moins isolante électriquement, étanche et protectrice de la couche de composé formée (figure I.1) : les ions (métal et/ou oxydant) et électrons doivent en effet diffuser à travers cette couche pour assurer la poursuite de la réaction [7].

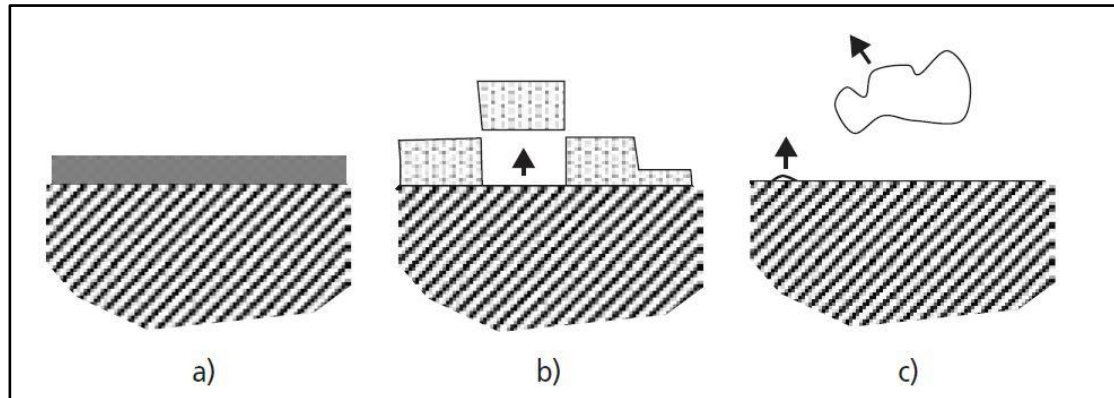


Figure I.1 Différents types de couches de corrosion [7].

- a) Couche passive (oxyde d'aluminium ou de chrome, nitrure de fer) : vitesse de croissance nulle après une phase de croissance rapide.
- b) Couche poreuse et/ou faiblement adhérente (oxyde de fer) : croissance parabolique ou linéaire en fonction du temps.
- c) Composé volatil (oxyde de tungstène) : consommation permanente du métal, à vitesse constante [7].

❖ La corrosion humide (en milieu aqueux)

La corrosion humide est le résultat d'une réaction électrochimique, (une réaction est un échange - gain ou perte - de particules), dont les particules proviennent d'une électrode métallique et d'un électrolyte qui réagissent au contact l'un de l'autre. Ces réactions, à l'interface d'une phase métallique et d'une phase aqueuse, mettent en jeu à la fois les électrons du métal et certains éléments chimiques, neutres ou ionisés, contenus dans la solution [8].

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, un courant électrique circule entre anodes et cathodes et les zones qui constituent les anodes attaquées, il est important de noter que le produit final de corrosion se développe en général à une certaine distance de la zone corrodée, dans la région où se rencontre les produits élémentaires de corrosion anodiques et cathodiques [4].

Les installations de production, et de stockage des produits pétroliers et gaziers, de par les conditions de leurs utilisations sont particulièrement exposées au phénomène de la corrosion humide. C'est pourquoi nous allons baser notre étude essentiellement sur ce type de corrosion.

III. Aspects électrochimiques de la corrosion humide

III.1 Nature électrochimique de la corrosion

La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. On sait en effet que cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules.

Les ions métalliques M^{n+} sont des constituants à la fois de la phase métallique et de la phase aqueuse. À l'interface entre les deux phases, ils peuvent donc passer indifféremment d'une phase à l'autre. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques, et donc à un courant électrique passant d'une phase à l'autre.

En électrochimie, on appelle par définition **courant anodique** un courant circulant dans le sens métal \rightarrow solution et **courant cathodique** un courant circulant en sens inverse. Les réactions sont dites anodiques ou cathodiques selon qu'elles correspondent à un courant respectivement anodique ou cathodique. Les réactions anodiques correspondent en termes de chimie à des oxydations (figure I.2.a), et les réactions cathodiques à des réductions (figure I.2.b) [9].

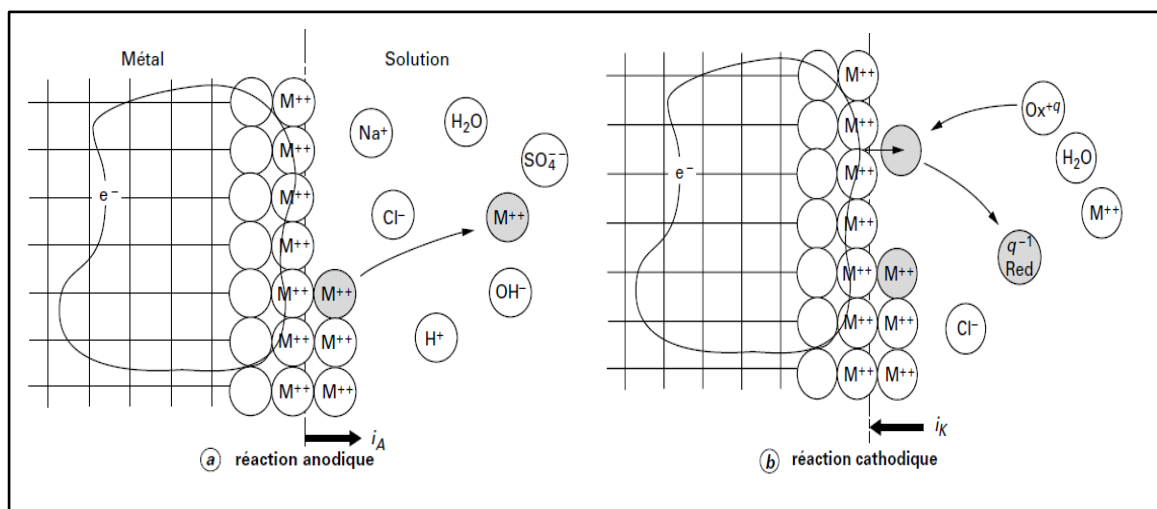


Figure I.2 Structure atomique et électrique de l'interface métal-solution [9].

III.2 Potentiel d'un métal par rapport à un électrolyte

Nous supposons que le métal ne contient aucune hétérogénéité physique ou chimique. Si ce métal M de valence n est plongé dans un électrolyte, des ions M^{n+} vont passer dans la solution tandis que dans le métal apparaissent des charges négatives.

Il se forme donc à l'interface métal-solution deux couches électriques (de signes contraires) désignées sous le nom de double couche (figure I.3). La première couche dite couche compacte contient les particules chargées de la surface métallique et appelée plan extérieur d'Helmholtz, limite la couche compacte. La seconde couche, dite couche diffuse de Gouy, est constituée d'un excès d'ions d'un signe et d'un défaut d'ions du signe opposé, par rapport à leur concentration au centre de la solution. L'épaisseur de cette couche ne dépasse pas 100 \AA . Le passage des ions M^{n+} en solution est limité dans le temps car pour quitter le métal, ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui se trouvent déjà en solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode [4].

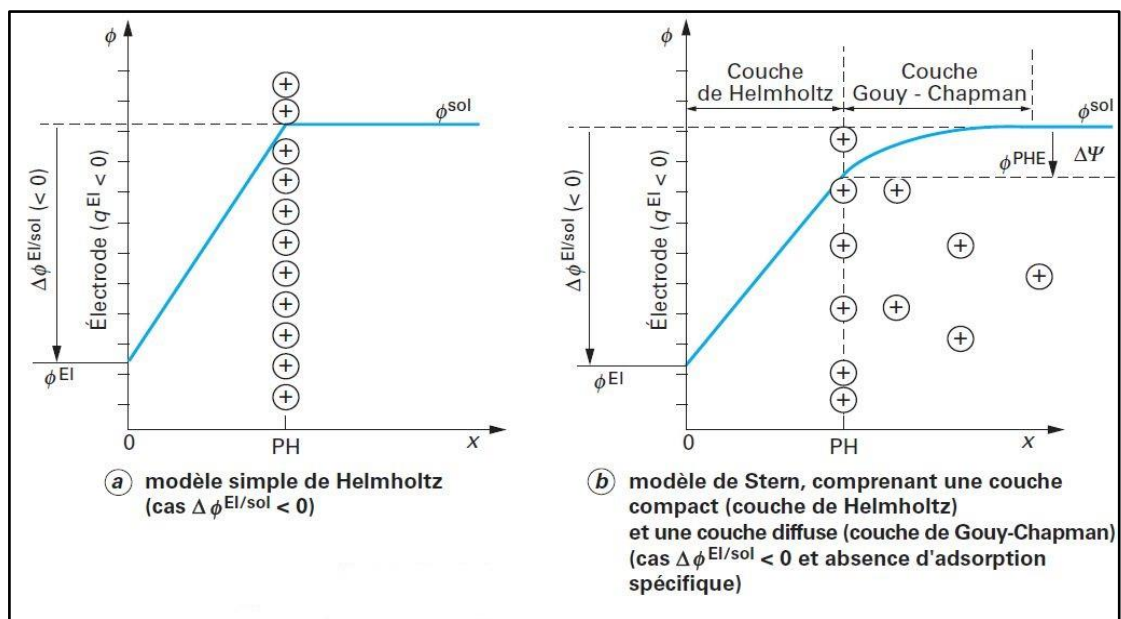


Figure I.3 La double couche électrochimique : distribution des charges et variation du potentiel électrique en fonction de la distance (x) à la surface de l'électrode [10].

III.2.1 Potentiel d'équilibre d'une électrode - Relation de Nernst

Lorsqu'un métal est plongé dans une solution de l'un de ces sels et qu'il s'établit alors un équilibre réversible entre le métal et les ions métalliques, le potentiel de l'électrode est calculable par la loi de Nernst, que l'on peut écrire comme suit [11]:

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

Où :

E : le potentiel d'équilibre du métal (V) ;

E⁰: le potentiel standard (V) ;

R: la constante des gaz parfait, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

T: la température (K) ;

n: nombre de valence du métal ;

F: constante de Faraday qui vaut environ 96493 C.mol^{-1} ;

[Mⁿ⁺] : la concentration des ions Mⁿ⁺ (mol.l⁻¹).

Pour le cas du fer et à l'état standard à 25 °C, on trouve la relation sous la forme :

$$E_{\text{eq}} = - 0,440 + 0,02957 \text{ Log } [\text{Fe}^{2+}].$$

III.2.2 Potentiel de corrosion (dissolution)

Quand un métal est plongé dans une solution non neutre, on constate qu'il prend spontanément un potentiel. Ce potentiel mesuré par rapport à une électrode de référence, est caractéristique au métal.

Le classement des potentiels de dissolution, mesurés dans un milieu déterminé avec un ensemble de métaux et alliages, permet de constituer une série galvanique dans un milieu donné et sous des conditions déterminées (T, P).

Dans une telle série, les métaux les plus "réactifs" sont caractérisés par les potentiels de dissolution les plus anodiques. Alors que les plus "inertes" ont les potentiels les plus élevés [12].

III.3 Etablissement des diagrammes de Pourbaix (Potentiel-pH)

Les diagrammes de Pourbaix ont une importance capitale dans le domaine de la corrosion, puisqu'ils indiquent pour les différentes valeurs de tension et de pH, les réactions qui sont possibles et celles qui sont théoriquement impossibles. Ces diagrammes permettent aussi d'affirmer que dans telles conditions de pH et d'aération du milieu agressif, tel métal peut être corrodé ou immunisé, sans donner d'indication sur la vitesse d'une telle évolution. Ces diagrammes ont été obtenus en étudiant les différents équilibres

correspondant aux différentes réactions d'électrode et les différentes réactions chimiques susceptibles de se produire à l'interface [13].

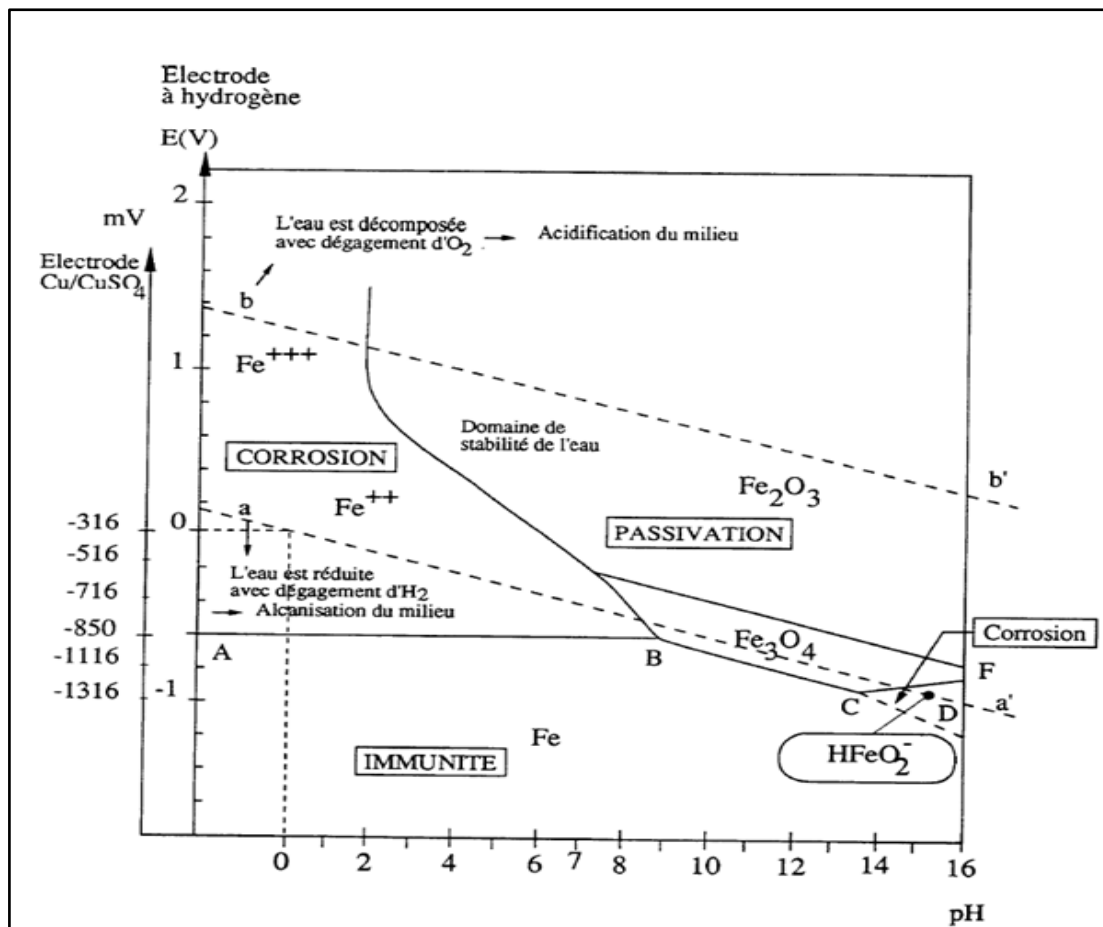


Figure I.4 Le diagramme potentiel-pH du fer à la température de 25 °C [8].

Exploitation du diagramme

Le diagramme potentiel-pH d'un élément métallique fait en général apparaître trois domaines:

- (1) : **zone de corrosion:** zone où il y a attaque du métal avec formation d'ions (libres ou complexes).
- (2) : **zone d'immunité:** c'est la zone de stabilité thermodynamique du métal.
- (3) : **zone de passivation:** la surface du métal est recouverte par une couche d'oxydes ou d'hydroxydes.

L'existence de ces trois domaines suggère, d'une façon générale, les actions auxquelles on peut avoir recours pour éliminer ou réduire les phénomènes de corrosion, c'est à dire:

- Se placer vers le domaine d'immunité, par protection cathodique.
- Se placer dans le domaine de passivation, par protection anodique ou par augmentation du pH de la solution (formation de couches passives) [1].

III.4 Mesure du potentiel d'un métal dans une solution

III.4.1 Mesure du potentiel électrochimique

Pour mesurer le potentiel d'une électrode, il est nécessaire d'introduire dans la solution un second conducteur électronique qui va donc constituer une deuxième électrode; c'est la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques qui représente le potentiel de l'électrode. À condition de choisir comme sonde toujours la même électrode appelée électrode de référence, il est possible, à une température donnée, de comparer le potentiel d'électrodes différentes [14].

III.4.2 Électrode de référence

L'électrode standard à hydrogène a été choisie arbitrairement comme zéro de l'échelle des potentiels, mais dans la pratique on utilise des électrodes de référence plus simples, telles que l'électrode Cu/Cu SO₄, Ag/Ag Cl, au calomel (Hg - Hg₂ Cl₂ - KCl), dont on connaît les potentiels respectifs [8].

Tableau I.1 Les correspondances entre les différentes électrodes de références [15].

Électrode	Électrolyte	Réactions	E/V
Au calomel	KCL, saturé	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.241
	KCL, 1M		0.280
	KCL, 0.1M		0.333
À sulfate mercureux	K ₂ SO ₄ saturé	$\text{HgSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.658
À chlorure d'argent	KCL, saturé	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.195
À sulfate de cuivre	CuSO ₄ , saturé	$\text{CuSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Cu} + \text{SO}_4^{2-}$	0.316
À Hydrogène	H ₂ SO ₄	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000

III.4.3 L'électrolyte

Un électrolyte est un système qui renferme des particules ionisées. Ces particules peuvent être des atomes ionisés, ou des ions complexes constitués de plusieurs atomes. Les ions positifs ou cations proviennent d'atomes qui ont perdu un ou plusieurs électrons [8].

III.5 Mécanisme des réactions électrochimiques

III.5.1 Le transport de masse

Par diffusion, par migration ou par convection, en phase homogène (solution électrolytique) ramène l'oxydant vers la surface de l'électrode et évacue les produits (ions hydratés ou complexés) de la surface de l'électrode vers la solution. Les phénomènes de transport de masse influencent donc la concentration des produits et des réactifs à l'interface. Par ailleurs, il faut souligner que ce phénomène est souvent associé à des réactions chimiques au sein de la solution électrolytique [16].

III.5.2 Le transfert de charge

Le transfert de charge est un processus hétérogène qui se produit à l'interface électrode-électrolyte. Il se déroule en plusieurs étapes élémentaires qui sont en fait des réactions de type chimique (sans transfert de charge électrique) et de type électrochimique (avec transfert de charge électrique) [16].

III.5.3 Les processus d'adsorption ou de désorption

Des espèces intermédiaires sur l'électrode qui recouvrent et/ou mettent à nu une partie de surface métallique [16].

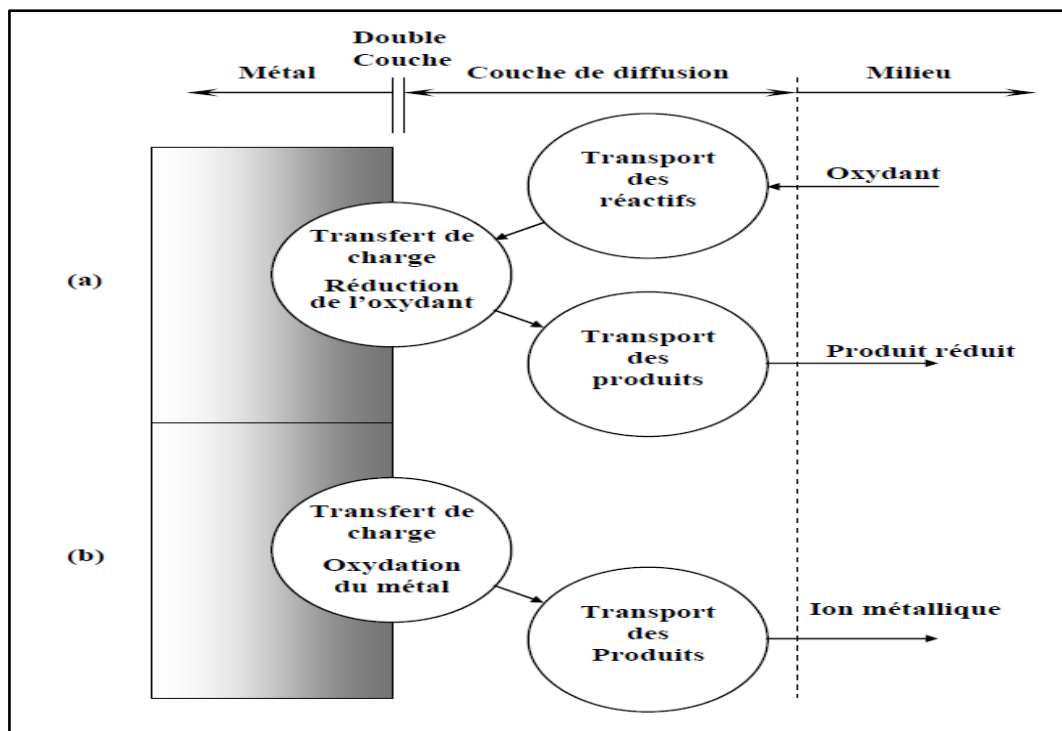


Figure I.5 Etapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide [16].

III.6 Polarisation et surtension d'une électrode

Plusieurs phénomènes de différentes natures peuvent opposer une inertie à l'évolution du système sous l'effet d'une polarisation de l'électrode, et limiter la vitesse de la réaction électrochimique globale. On distingue trois types de polarisations, la polarisation totale est la somme de ces polarisations :

$$E_{\text{app}} - E_{\text{eq}} = \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}} + iR$$

η_{act} : est la polarisation d'activation, qui correspond aux variations de niveaux d'énergie.

η_{conc} : est la polarisation de concentration qui intervient lorsque la vitesse de diffusion d'un ion vers l'électrode existant à l'interface métal-solution, limite la vitesse de réaction à l'électrode.

i : le courant global ; R : la résistance de l'électrolyte [17]

III.6.1 Polarisation d'activation

Lorsque la réaction à l'électrode est limitée. Cette section décrit les réactions de l'électrode limitées par la vitesse du transfert de charges à l'interface électrode-électrolyte, dans cette situation l'équation de **Butler-Volmer** donne une relation entre le potentiel et la densité de courant :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta\right) \right]$$

Où:

i : la densité de courant de transfert de charge (A.m^{-2}) ;

i_0 : la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode en équilibre (A.m^{-2}) ;

α : coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$) ;

n : la valence du métal ;

F : la constante de Faraday (96493 C.mol^{-1}) ;

R : la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ;

T : température (K) ;

η : la surtension ou l'écart de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre.

Cette équation s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charges à l'interface. Cette situation est appelée parfois contrôle par activation, et la surtension correspondante est appelée surtension d'activation [3].

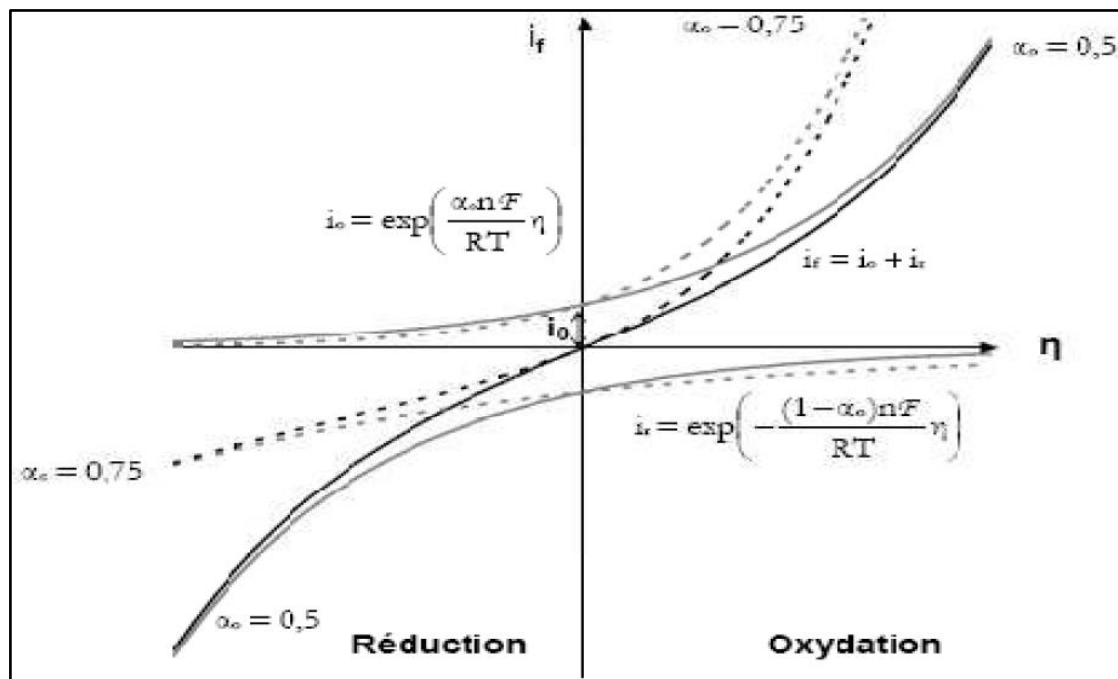


Figure I.6 Courant à une électrode selon la loi de Butler-Volmer.

On peut introduire dans cette équation la surtension $\eta = E - E_{rev}$ et définir les coefficients de Tafel :

Anodique
$$\beta_a = \frac{2,3 RT}{\alpha n F} \text{ (v/décade)}$$

Et cathodique :
$$\beta_c = -\frac{2,3 RT}{(1-\alpha)nF} \text{ (v/décade)}$$

- Pour $\frac{\eta}{\beta_a} \gg 1$. On obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique, aussi appelée

droite de Tafel anodique :
$$\eta_a = \beta_a \log \left(\frac{i_a}{i_0} \right)$$

- Pour $\frac{\eta}{\beta_a} \ll -1$. On obtient l'équation de Tafel d'une réaction cathodique, aussi

appelée droite de Tafel cathodique :
$$\eta_c = \beta_c \log \left(\frac{i_c}{i_0} \right)$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer [3].

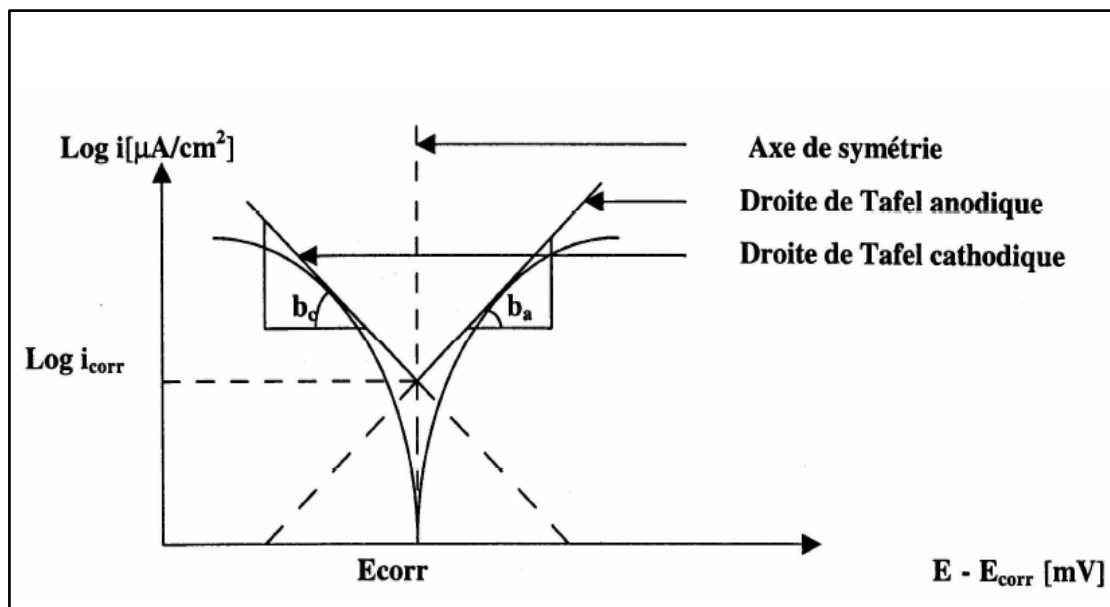


Figure I.7. Droites de Tafel correspondantes à la courbe intensité-potentiel [13].

III.6.2 Polarisation de concentration

Nernst a supposé que le profil de la concentration varie linéairement avec la distance x jusqu'à une distance δ au-delà de laquelle la concentration est constante (figure I.8). Cette couche d'épaisseur, δ , est appelée **couche de diffusion** entourant l'électrode. Dans le cas d'un oxydant qui se réduit dès qu'il arrive à la surface du métal, sa concentration en cette surface va tendre vers zéro et la densité de courant va tendre vers une valeur limite i_L qui a pour expression:

$$i_L = \frac{n \cdot F \cdot D_{Ox-sol} \cdot C_{Ox}}{\delta}$$

Où :

n : nombre d'électrons mis en jeu ;

F : constante de Faraday ($96493 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

D_{Ox-sol} : coefficient de diffusion de l'oxydant dans la solution électrolytique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;

C_{Ox} : concentration de l'oxydant dans la solution électrolytique ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) ;

δ : épaisseur de diffusion (m).

La densité de corrosion i_{corr} est exactement égale à la densité du courant limite i_L . Le diagramme d'Evans a l'allure schématisée ci-dessous [19]:

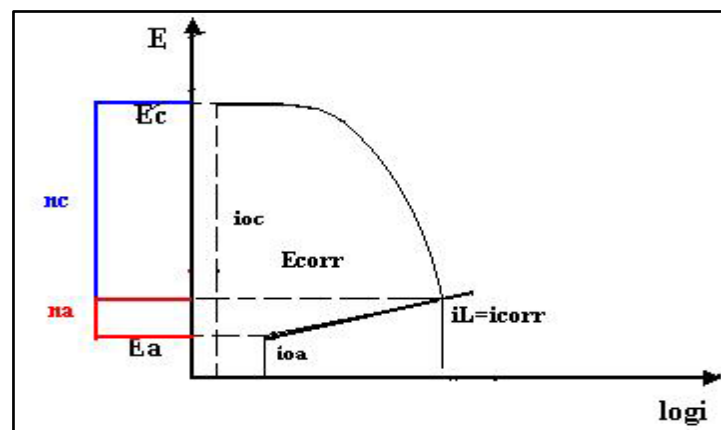


Figure I.8 Polarisation de diffusion [19].

Cette forme de polarisation se rencontre fréquemment avec la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau.

III.6.3 Polarisation de résistance

Souvent appelée "la chute Ohmique", suit à la loi d'Ohm et elle décrit la polarisation qui se produit quand un courant traverse un électrolyte ou n'importe quelle autre surface adjacente telle que le film extérieur et des connecteurs (câbles, conducteurs), elle correspond à la formation d'un film à la surface de l'électrode [16].

$$\eta_R = iR$$

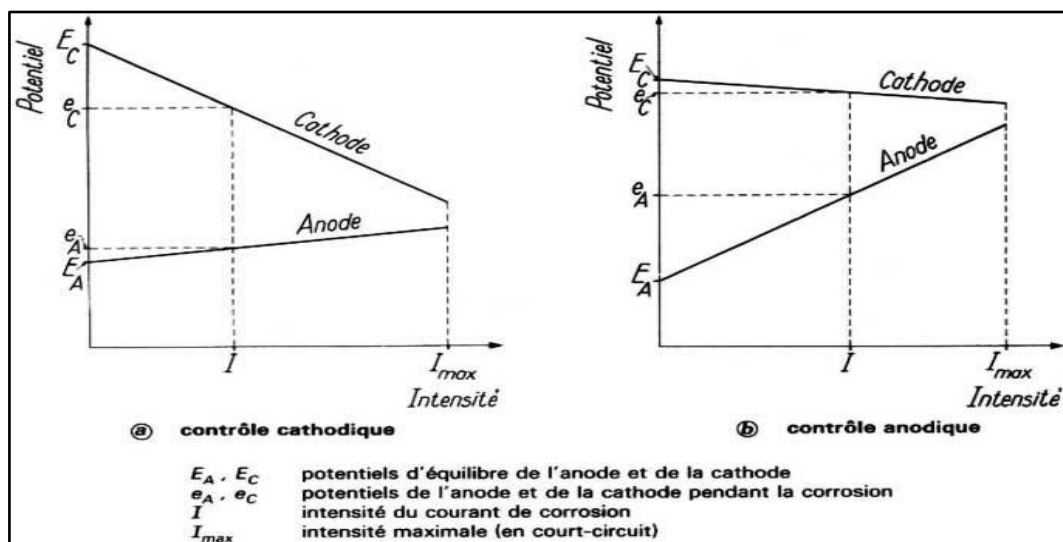


Figure I.9 Courbes de polarisation [20].

III.7 Courbes de polarisation

La vitesse des réactions d'électrode varie linéairement avec la densité de courant selon la loi de Faraday [3] :

$$v = \frac{I}{nFS}$$

I : intensité de courant (A) ;

v : représente une vitesse de réaction ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

S : surface de l'électrode (m^2) ;

F : désigne la constante de Faraday, $F = 96493 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

n : la valence du métal.

Pour un métal corrodable, l'intensité de courant circulant dans la pile de corrosion est appelée intensité de corrosion et dénotée I_{corr} . Lorsqu'elle est rapportée à la surface S du métal qui se corrode, on l'appelle densité de corrosion et on la désigne par i_{corr} , donc:

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{S} \quad [3].$$

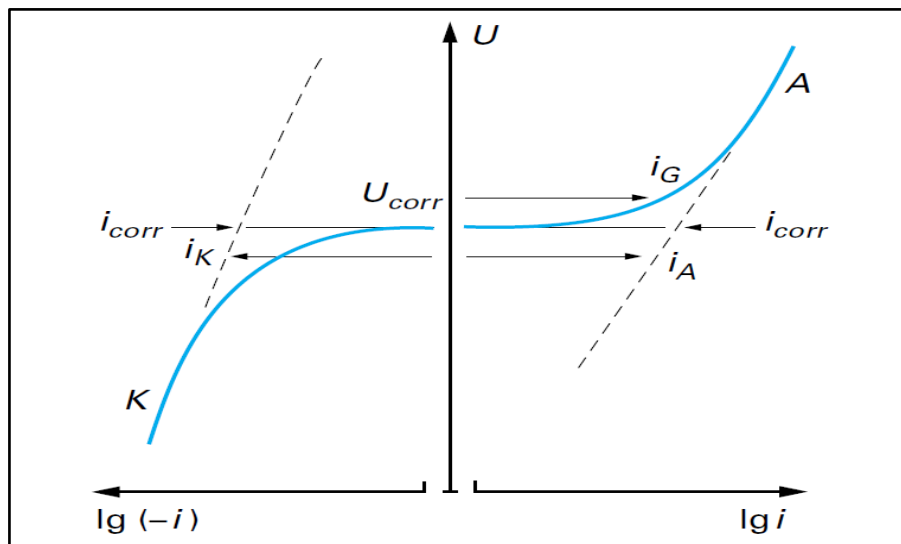


Figure I.10 Schéma d'une courbe de polarisation expérimentale [9].

IV. Formes de corrosion

Il est utile de qualifier la corrosion selon la manière dont elle se manifeste. On constate le phénomène par l'aspect extérieur de l'objet affecté, généralisé ou localisé :

IV.1 Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme est une forme de corrosion électrochimique qui atteint une intensité égale sur toute la surface exposée et laisse souvent un dépôt ou une couche d'oxyde. Cette forme de corrosion est sans doute la plus répandue et la moins problématique parce qu'elle est prévisible et qu'elle peut être prévue assez facilement au moment de la fabrication d'une pièce [21].

Considérée comme peu dangereuse, elle se développe à la même vitesse en tous points de l'interface métal/milieu, comme illustré sur la figure I.11, et elle n'affecte pas les caractéristiques du métal [3].

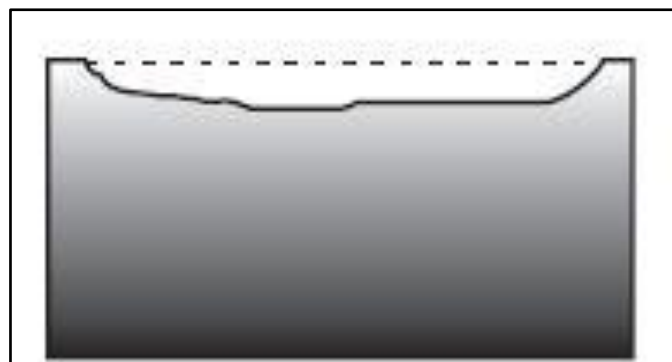


Figure I.11 Corrosion uniforme.

IV.2 Corrosion localisée

C'est une corrosion plus dangereuse car les dégâts qu'elle provoque en profondeur diminuent fortement la résistance du métal [3].

D'une façon plus générale, on peut dire qu'une corrosion localisée intervient chaque fois qu'il existe, dans le système de corrosion considéré, une hétérogénéité soit du métal, soit du milieu, soit des conditions physico-chimiques existant à l'interface. La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, on distingue traditionnellement les corrosions localisées, soit par la *forme* de l'attaque qui en résulte (corrosion par piqûres), soit par la *localisation* (par ex. corrosion intergranulaire). Dans d'autres cas, la désignation est associée à un *mécanisme* (corrosion par effet de crevasse, corrosion sous contrainte, corrosion-érosion) [22].

IV.2.1 Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. Elle est spécifique aux métaux et alliages passivables tels que les aciers inoxydables. Elle correspond à des attaques très locales, liées à l'existence d'hétérogénéités qui aboutissent à la détérioration de la couche passive et à la création de zones anodiques en certains points. La progression est d'autant plus rapide que le rapport entre la surface anodique et la surface cathodique, qui l'environne, est faible. Dès que la piqûre est amorcée, les caractéristiques de la solution environnante évoluent.

L'acidification et l'appauvrissement local de la teneur en oxygène de la solution contribuent à aggraver la situation. Une installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse [19].

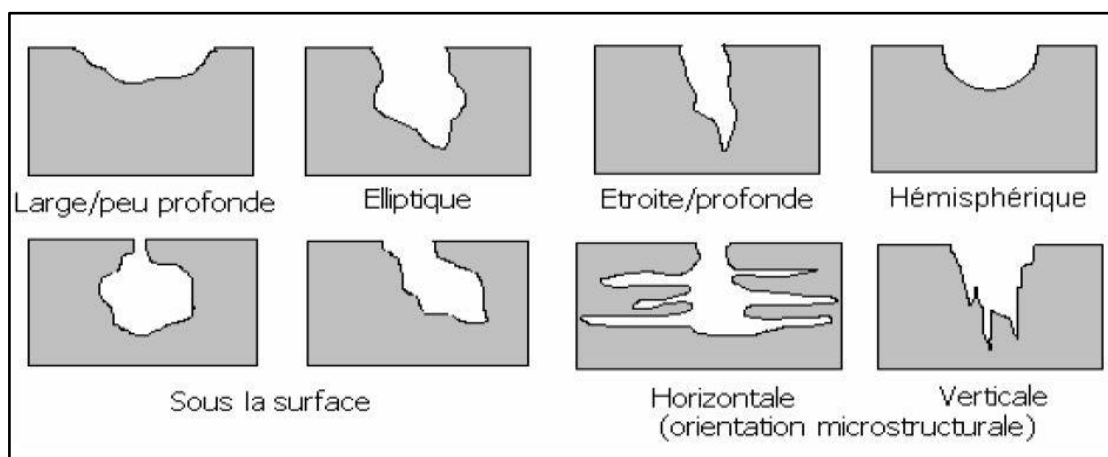


Figure I.12 Coupes transversales montrant les morphologies des piqûres [3].

IV.2.2 Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est un phénomène de corrosion localisée qui se développe dans des interstices, des zones de recoin où un matériau métallique se trouve localement en contact avec un milieu corrosif confiné¹, alors que la majorité de la surface du matériau est au contact de la masse du liquide (figure I.13).

En pratique la présence de zones confinées provient de différentes origines :

- la conception des appareillages ;
- la formation de dépôts, soit en service, soit même pendant la fabrication ;
- dépôts minéraux ou organiques dans des zones de relative stagnation ;
- produits de corrosion ;
- développements biologiques [22].



Figure I.13 Corrosion caverneuse [19].

IV.2.3 Corrosion intergranulaire

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers en effet constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide. Les joints de grain sont chimiquement plus actifs et par conséquent sont attaqués plus rapidement que les faces des grains lorsqu'ils sont exposés dans un milieu corrosif.

Dans ces conditions les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. Cette manifestation est pratiquement invisible à l'œil nu mais affecte considérablement la cohésion et les propriétés mécaniques du matériau [19].

¹ Une zone confinée peut être une région située sous un joint ou un dépôt, au niveau d'une soudure, une piqûre de surface, ...



Figure I.14 Corrosion intergranulaire [19].

IV.2.4 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique apparaît lorsque deux métaux ou deux alliages de composition différente sont couplés pendant leur exposition à une électrolyse. Le métal moins noble ou plus réactif se corrode dans un tel milieu, tandis que le métal plus inerte, la cathode, est à l'abri de la corrosion. Les vis d'acier par exemple, se corrodent au contact du laiton dans un milieu marin. De même, lorsque des tuyaux de cuivre et des tuyaux d'acier sont joints dans un chauffe-eau domestique, l'acier se corrode à proximité du point de jonction [21].



Figure I.15 Corrosion galvanique [23].

IV.2.5 Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte, parfois appelée fissuration par corrosion sous contrainte, découle exclusivement de l'action combinée d'une contrainte de tension et d'un milieu corrosif. Notons à ce propos que certains matériaux à peu près inertes dans un milieu corrosif donné deviennent sujets à la corrosion dès qu'une contrainte est appliquée.

De petites fissures se forment, se propagent ensuite dans une direction perpendiculaire à celle de la contrainte et exposent alors le matériau à la défaillance, qui est

analogue à celle que subit un matériau fragile, même lorsque l'alliage métallique est intrinsèquement ductile. De plus, les fissures se forment parfois après l'application d'une contrainte relativement faible et nettement inférieure à la résistance à la traction du matériau, surtout si les contraintes sont d'ampleur moyenne [21].

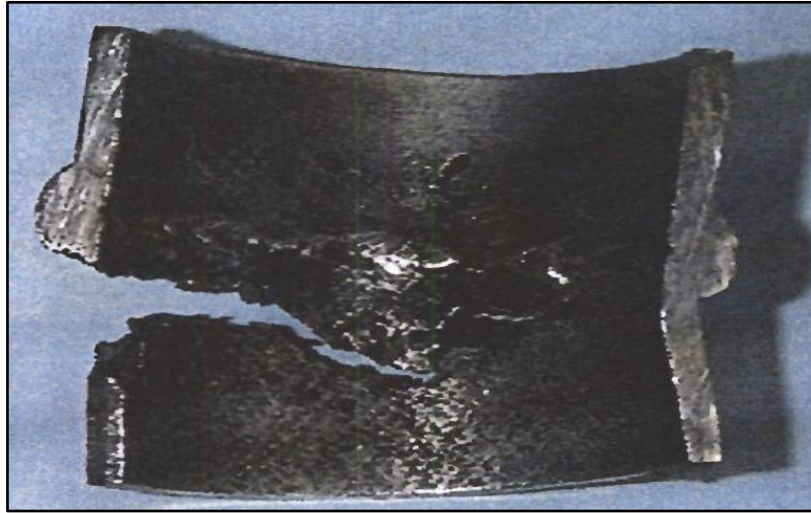


Figure I.16 Corrosion sous contrainte Tuyauterie 316L.

IV.2.6 Corrosion-érosion

Dans de très nombreuses installations industrielles, les matériaux sont en contact avec un fluide agressif en mouvement, ce fluide pouvant éventuellement contenir une deuxième phase solide, liquide ou gazeuse. Aux dégradations induites par la corrosion, liées à la composition du milieu, s'ajoutent des dommages mécaniques liés à la vitesse de circulation du fluide (érosion-corrosion) et aux interactions surface/particule (érosion-corrosion ou abrasion-corrosion, cavitation-corrosion) [22].

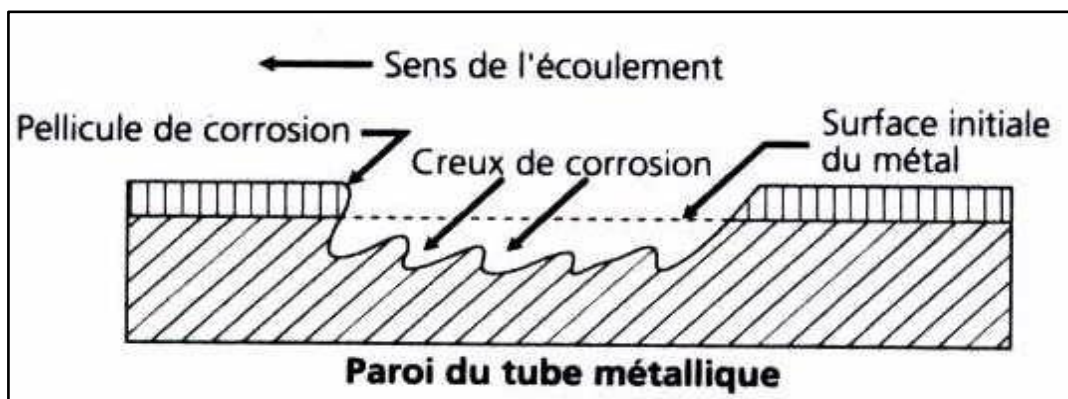


Figure I.17 corrosion- érosion [1].

CHAPITRE II : LES BACS DE STOCKAGE DE GNL

Dans le secteur des hydrocarbures, la majorité des équipements (tubings, séparateurs, bacs de stockage, pipelines, colonnes, échangeurs,...) sont en acier au carbone du fait de son faible coût et de la maîtrise des techniques d'élaboration. Ces aciers représentent environ 90% en volume de l'acier utilisé. Leurs applications résident dans les constructions des canalisations destinées au transport et au stockage du gaz et du pétrole ; les exigences principales des aciers au carbone sont : résistance mécanique élevée, ductilité, ténacité élevée, et une bonne soudabilité. Le problème de corrosion de cet acier est inévitable. Il est considéré comme un problème majeur dans les installations pétrolières et gazières.

I. Présentation du complexe GL1K de SKIKDA

Dans le cadre de l'objectif stratégique de valorisation des ressources en gaz naturel principalement du gisement de HASSI R'MEL, des usines de GNL ont été construites dans le nord du pays, dont le but principal est l'exportation du GNL vers l'Europe et les USA par Méthaniers.

Parmi ces usines, nous citons le complexe de GL1K de SKIKDA dont le chantier a débuté en mars 1969 et la production en Novembre 1972. Ce complexe s'étend sur une superficie de 90 hectares et reçoit par pipe de 40 pouce du GN du gisement de HASSI R'MEL, Sa capacité annuelle de production est de 14 millions m^3 de GNL et une capacité de stockage de 308600 m^3 de GNL. Il emploie 1200 travailleurs permanents.

Le complexe comprend principalement :

- 1- Six (06) trains de liquéfaction de GNL (U10, U20, U30, U40, U5P et L'U6P)
- 2- Une unité GPL pour le traitement et le stockage du **propane** et du **butane**.
- 3- Un parc de stockage et des installations d'enlèvements conséquents comprenant:
 - 05 Bacs de Stockage de GNL d'une capacité totale de 308 600 m^3 .
 - 02 pomperies de GNL.
 - 02 postes de chargement de GNL.
- 4- Une unité centrale pour la production des utilités :
 - Vapeur.
 - Air instrument et Service.
 - Azote.
 - Eau déminéralisée et distillée.
 - Hypochlorite de soude (Eau de Javel)

En plus du GNL le complexe produit :

- 1915 T/J d'éthane (C_2H_6).
- 1818 T/J de propane (C_3H_8).

- 1554 T/J de butane (C_4H_{10}).
- 917 T/J de naphtha léger (C_5H_{12}).

I.1 But du stockage à l'état liquide

Les initiales GNL, pour Gaz Naturel Liquéfié, désignent plus précisément le gaz naturel rendu liquide à -160°C environ et aux alentours de la pression atmosphérique [24]. La liquéfaction du gaz permet une très grande réduction du volume des récipients sans majoration importante des épaisseurs des parois puisque l'on reste à pression atmosphérique (650 m^3 de gaz à pression atmosphérique n'occupent qu'un mètre cube à l'état liquide) [25].

Cette transformation ouvre donc la possibilité de transporter et/ou de stocker d'importantes quantités d'énergies dans des volumes réduits [24].

I.2 Caractéristiques générales du produit stocké (GNL)

Le GNL est un liquide froid, incolore, inodore et non visqueux. C'est un mélange de corps purs, maintenu légèrement sous son point d'ébullition sous une faible pression relative. Le composant principal du gaz naturel (GN) est le **méthane** (souvent plus de 80%) ; viennent ensuite les hydrocarbures saturés plus lourds (éthane, propane, etc...) dont les proportions décroissent avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone (voir tableau II.1). On peut aussi y trouver de l'azote, de l'hélium, du dioxyde de carbone, parfois du sulfure de dihydrogène qu'il faut éliminer et de la vapeur d'eau [25].

État liquide

- Ni explosif.
- Ni inflammable.
- 1/600 volume occupé par le gaz.
- Densité: $\rho_{liquide} = 480\text{ kg.m}^{-3}$ (1 atm, -160°C).
- Température, -160°C .

État gazeux

- Limite d'inflammabilité entre 5 % et 15 % (v/v).
- Plus lourd que l'air jusqu'à ce qu'il se réchauffe.
- Densité: $\rho_{vapeur} = 0,77\text{ kg.m}^{-3}$ (1 atm, 25°C).

Tableau II.1 Composition du gaz naturel [25]

Gaz brut (composants)	% molaire
He	0,19
N ₂	5,60
CO ₂	0,21
CH ₄	83,40
C ₂ H ₆	7,60
C ₃ H ₈	1,90
C ₄ H ₁₀	0,70
C ₅ H ₁₂	0,25
C ₆ H ₁₄ et C ₆₊	0,15
Total	100,00
H ₂ O ppm	15

II. Description des bacs de stockage

Le stockage de GNL comprend deux bacs de **70.000 m³** de capacité unitaire utile (TK-103 - TK-104) et un bac de **56.000 m³** de capacité utile (TK-102).

TK-103 et TK-104

Ces deux réservoirs construits par CBI (*Chicago Bridge & Iron Company, Pays-Bas*), sont identiques, à double enveloppe métallique et toit suspendu, leur capacité est de **70.000 m³**.

Leur cuve externe repose sur un anneau en béton de **58,93 m** de diamètre extérieur et de **54,43 m** de diamètre intérieur et sur une galette de sable de **0,3 m** d'épaisseur, à même le sol, rendant nécessaire un réchauffage par résistances électriques. Le réservoir extérieur à **57,92 m** de diamètre pour **44,82 m** de hauteur dont **10,22 m** de calotte sphérique, le tout en acier au carbone **A36**.

Le réservoir intérieur a **56,09 m** de diamètre pour **31,55 m** de hauteur, en acier à 9% de nickel **A353 Gr A**, avec un toit suspendu en Alliage d'Aluminium **AG 4 MC**, situé à **30,95 m** du fond intérieur. Le fond de la cuve interne est de **1,77 m** au-dessus de celui du réservoir TK-102 [26].

Tableau II.2 Caractéristiques principales des bacs de stockage [26]

Capacité	m ³	70 000
Type	Aérien métallique enveloppe double, toit suspendu dalle ventilée	
Cuve interne	Diamètre	m 56,1
	Hauteur	m 31,5
Cuve Extérieure	Diamètre	m 57,9
	Hauteur	m 34,6
	Surépaisseur corrosion	mm 0
Calorifuge	Robe	Perlite + laine de verre
	Fond	Foamglass + sable
	Toit	Laine de verre
Pression	Service	mbar 1050 (absolu)
	Calcul	mbar 34,6 (relatif)
Température	Service	°C -162
	Calcul	°C -165
Matériaux	Cuve intérieure	Acier à 9% nickel A353Gr A
	Cuve extérieure	Acier au carbone A36
	Toit suspendu	Aluminium AG 4 MC
Taux d'évaporation / capacité totale < 0.08 % par jour		
Construction	CHICAGO BRIDGE INTERNATIONAL 1974	

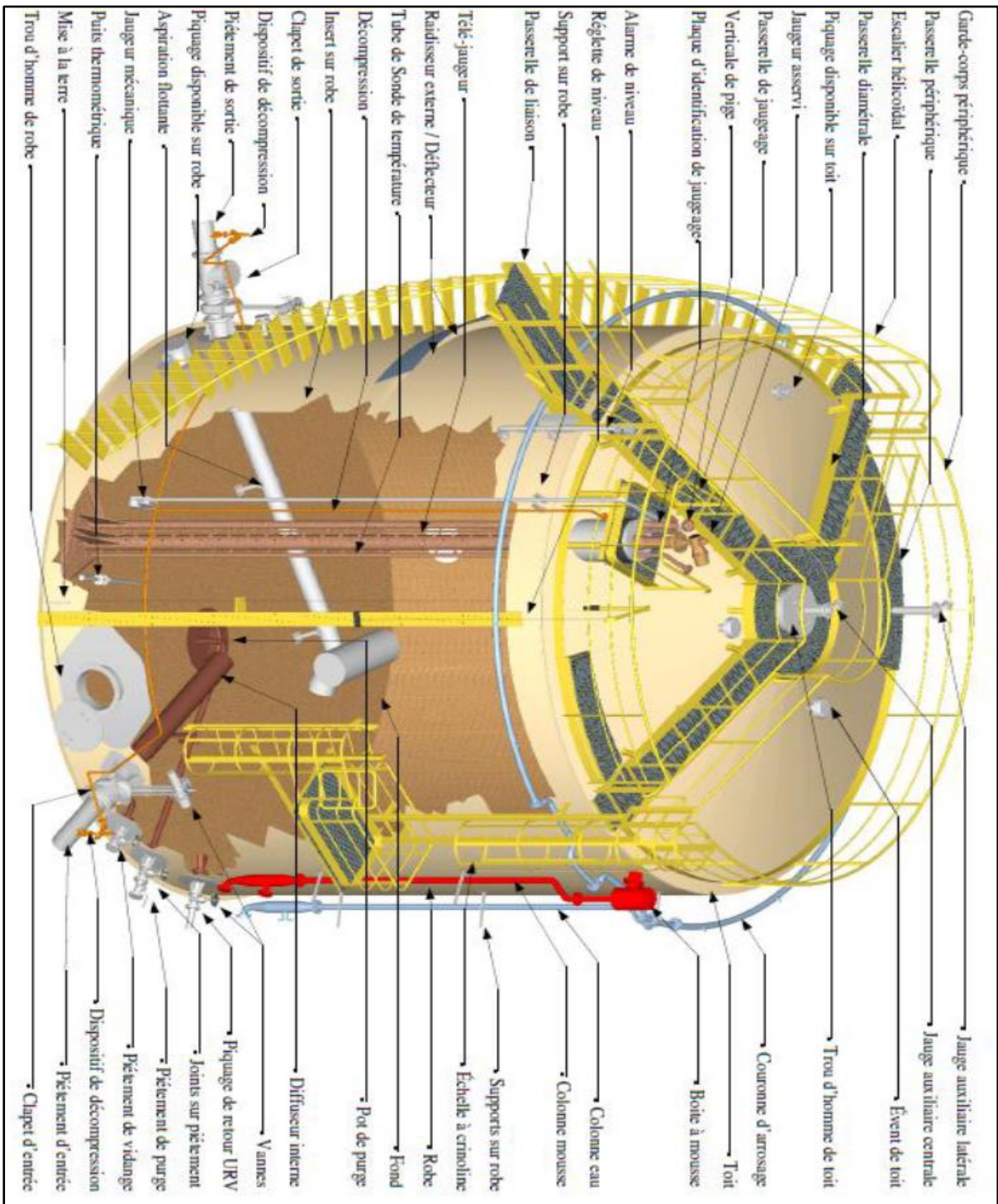


Figure II.1 Réservoir à toit fixe [27].



Figure II.2 Bac de stockage de GNL du complexe GLIK (Skikda).

II.1 L'isolation thermique

C'est un facteur important de la qualité du stockage. Les matériaux calorifugés les plus utilisés sont la perlite, le foamglass, la laine de verre ou de roche, les matières plastiques expansées ; la perlite, matière volcanique expansée, d'aspect granulaire est souvent produite sur place à la demande [28].

Afin d'éviter le tassement de la perlite lors des cycles thermiques que subit le réservoir en exploitation, des systèmes ont été mis au point pour absorber les différences de volume dues au mouvement des parois cylindriques interne et externe. Ces systèmes sont constitués par des couches verticales de laine de verre ou de roche, placées le long de la robe de la cuve interne et quelquefois, également de la robe externe [28].

Pour éviter l'altération des propriétés des isolants par l'humidité atmosphérique, l'espace entre les deux cuves est maintenu en atmosphère de gaz inerte (azote) ou de gaz naturel, à une pression absolue de l'ordre de **1 060 à 1 150 millibars** [28].

L'isolation du fond présente une difficulté particulière ; le matériau isolant doit en effet supporter le poids de la cuve interne et du liquide qu'elle contient. La couche isolante est généralement constituée par des briques de "foamglass" (verre cellulaire) incombustibles, étanches à l'eau et résistant bien à la compression. Eventuellement, la couche du fond peut être bordée par une couronne de béton de perlite, située juste en dessous de la jupe de la cuve interne [28].

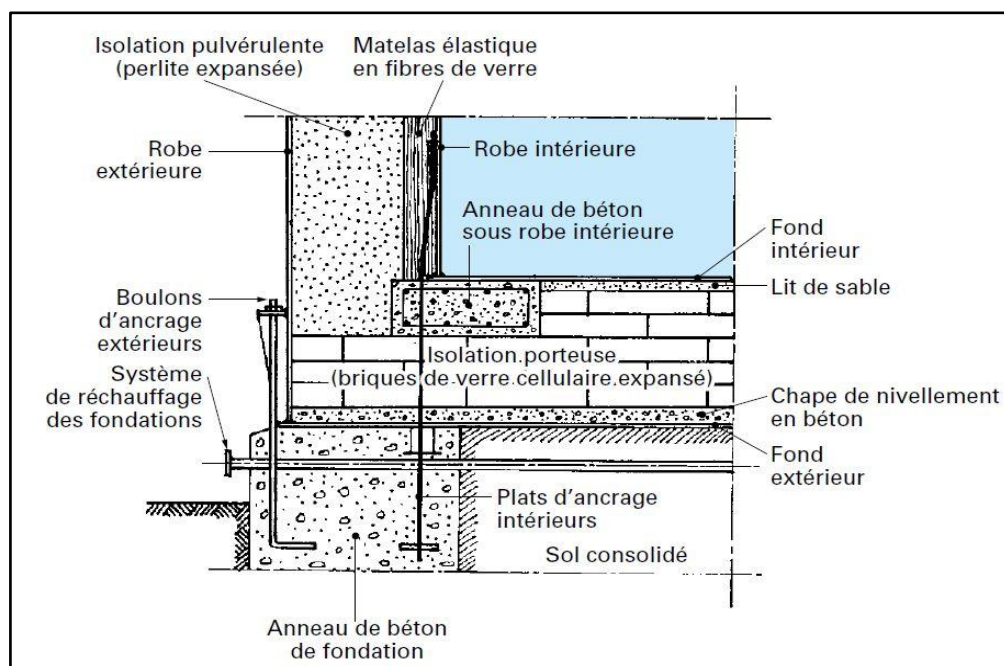


Figure II.3. Fondation composite avec anneau de béton (isolation) [29].

L'isolation est constituée :

- au fond et de haut en bas, de sable sec (**0,025 m**), de foamglass (**0,5 m**) et de béton (**0,102 m**) ;
- sur la robe, de laine de verre (**0,15 m**) et de perlite expansée (**0,75 m**) ;
- sur le toit, de laine de verre (**1,5 m**) [26].

II.2 L'enveloppe externe

Le réservoir extérieur en acier **A36** est principalement conçu pour la conservation et la protection de l'isolation, et pour forcer la purge de vapeur de la pression de gaz, mais n'est pas conçu pour contenir du liquide frigorigé en cas de fuite du réservoir intérieur.

Elle doit assurer des rôles multiples :

- elle protège le calorifuge des intempéries extérieures,
- elle constitue une seconde barrière étanche en cas d'incident sur la cuve interne,
- elle constitue une protection thermique du produit stocké en cas d'incendie extérieur,
- enfin, elle doit résister autant que possible aux agressions extérieures telles que projectiles, charges explosives, etc...

Les premiers réservoirs comportaient des enveloppes externes en acier ordinaire. En cas de fuite par défaillance de la cuve interne, l'enveloppe externe se trouve en contact avec le GNL à -160 °C ; l'acier ordinaire est fragile à cette température mais peut résister un temps suffisant, le temps de vidanger le réservoir.

La face externe est généralement recouverte d'une peinture réfléchissante pour diminuer l'influence du rayonnement solaire et les apports thermiques de ce fait [28].

III. Nature de la corrosion des bacs de stockage du GNL

La corrosion est l'un des principaux modes de dégradation des bacs de stockage, elle peut être de nature électrochimique, bactérienne et peut affecter l'ensemble des composants d'un bac de stockage tant en interne qu'en externe. Par ailleurs, la corrosion peut être soit localisée soit généralisée [27].

La corrosion généralisée associée à la corrosion par piqûres peut se produire à l'intérieur ou à l'extérieur. Alors que des piqûres isolées peuvent créer des fuites mineures, la concentration d'un grand nombre de piqûres ou une zone de corrosion localisée, peuvent provoquer une fuite majeure.

La corrosion interne peut résulter de :

- présence de substances agressives ou polluantes dans le produit stocké (parfois en association avec d'autres conditions). Un exemple est la corrosion du ciel du réservoir pouvant affecter la partie interne du toit et de la robe du réservoir du fait de la présence de composés soufrés et de vapeur d'eau,
- entrée et accumulation d'eau dans le réservoir résultant de la respiration du réservoir en raison de différences de température et condensation de vapeur d'eau, présence d'eau dans le produit stocké, ou entrée d'eau de pluie par le joint des toits flottants,
- qualité inadéquate des matériaux d'apport des soudures [27].

Étant donné le fluide stocké (GNL) n'est pas corrosif vis-à-vis les parois internes de l'équipement, le matériau utilisé pour ces parois est un acier à 9% de Nickel le **A353** (norme américaine ASTM) ou **Z 10 N 9** (norme française AFNOR), répond aux besoins de stockage et de transport du méthane liquide (matériau cryogénique).

La corrosion externe peut résulter de :

- mauvaise qualité de la couche supérieure de l'assise du réservoir : les polluants dans la couche supérieure de la fondation tels que de l'argile, des pierres, des cendres, ou d'autres matériaux acérés peuvent conduire à une zone de concentration d'oxygène aux points de contact du fond du réservoir. Les petites zones de contact entre le fond et les polluants forment une anode alors que le reste du fond forme une cathode, d'où une corrosion ponctuelle au point de contact ;
- entrée d'eau de pluie par la pénétration et/ou capillarité du fait d'un mauvais contact entre la tôle marginale et l'assise du réservoir ;
- accumulation d'eau de pluie au niveau de la marginale, des cornières sur les viroles ou sur les tôles de toit ;
- délamination de la tôle de marginale particulièrement dans des secteurs où de l'eau et des débris s'accumulent autour de la base du réservoir ;
- qualité inadéquate des matériaux d'apport des soudures des plaques annulaires et des tôles de fond ;
- restes de calamine sur les plaques ;
- température du produit stocké qui peut accroître la vitesse de la corrosion sous calorifuge ;
- agressivité des conditions ambiantes (atmosphères agricoles, industrielles, maritimes, tropicales, ...), fonction de l'humidité relative, de la teneur en chlorures ou en espèces

chimiques provenant de la pollution (SO₂ en particulier), de la température, du vent, de la pluie, etc... [27].

Mais ce qui nous préoccupe c'est le réseau anti-incendie (fire-water) qui fonctionne à l'eau de mer et qui sert aussi à maintenir la température interne des bacs, d'où l'infiltration et l'accumulation de ces eaux, au-dessous du réservoir extérieur (des tests mensuels d'arrosage du bac sont effectués par le département de sécurité).

IV. Principaux facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau II.3) [4].

Tableau II.3 Les principaux facteurs de corrosion [4].

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygène • pH du milieu • additions d'inhibiteurs • Température • Pression. 	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage • Procédés d'élaboration • Impuretés • Additions protectrices. 	<ul style="list-style-type: none"> • État de surface • Forme des pièces • Sollicitations mécaniques • Emploi d'inhibiteurs • Procédés d'assemblage. 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tensions mécaniques • Température • Modification des revêtements protecteurs.

V. Moyens de protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisations particulières, le but recherché est d'enrayer la dégradation des équipements pour augmenter leur durée de vie. Les principaux moyens de lutte contre la corrosion des bacs de stockage employés par le complexe GL1K sont les revêtements (peintures, résines).

Les différents moyens de lutte contre la corrosion sont:

► **La protection passive** : revêtement métallique (zincage, chromage..), revêtement organique (brai de houille, polyéthylène..), peintures, emploi d'inhibiteurs de corrosion.

► **La protection active** : protection cathodique, protection anodique.

V.1 Protection par revêtement

Un revêtement ayant pour fonction d'isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. A cet effet, il faut préparer soigneusement les surfaces à traiter ; c'est-à-dire éliminer toute trace d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons. Et pour cela il y a deux types de revêtements : métallique et non métallique [30].

V.1.1 Revêtements minéraux et organiques (Peintures)

Les peintures constituent le moyen le plus courant de protection contre les risques de corrosion peu importants. Ce sont des mélanges de pigments insolubles en suspension dans un liquide généralement organique qui, après application sur un support, se durcit soit par évaporation d'un solvant, soit par oxydation ou polymérisation en laissant une pellicule solide, appelée *feuille*, adhérent à la surface à protéger [31].

V.1.2 Revêtements métalliques

Ces revêtements sont constitués par une couche d'un métal résistant bien à la corrosion dans le milieu considéré. Suivant la position du métal de protection dans l'échelle des potentiels de dissolution on distingue les revêtements cathodiques et les revêtements anodiques [31].

Parmi les revêtements métalliques cathodiques les plus utilisés, citons le revêtement de nickel par voie chimique. Il s'agit d'un dépôt nickel-phosphore dont l'épaisseur est remarquablement constante et qui, de ce fait, possède une supériorité sur un dépôt électrochimique s'il s'agit d'une pièce de forme compliquée. Sa résistance mécanique (dureté) peut être améliorée par des traitements thermiques [31].

Dans le cas des revêtements anodiques, le métal à protéger est la cathode, et si une destruction locale du revêtement se produit, la corrosion concernera le revêtement, et non le métal qui restera ainsi protégé. Le zinc et le cadmium constituent, sur le fer, des revêtements anodiques [31].

V.2 Emploi d'inhibiteurs de corrosion

L'emploi d'inhibiteurs de corrosion est une solution privilégiée pour les unités en acier au carbone. On distingue principalement la famille des amines filmantes, qui peuvent se lier au métal pour former une couche barrière protectrice. Ces inhibiteurs sont très

sensibles aux turbulences, et sont donc souvent peu efficaces dans les canalisations sous forte vitesse de circulation, par exemple [32].

L'autre grande famille d'inhibiteurs employés dans le traitement des gaz est constituée de sels de métaux lourds, par exemple le chrome ou le vanadium. Ils ont un effet fortement oxydant, favorisant la formation d'une couche protectrice de Fe_2O_3 . Ces inhibiteurs présentent pour la plupart un caractère écotoxique qui en limite l'utilisation[32].

V.3 Protection électrochimique

V.3.1 Protection cathodique

La Protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les plates-formes de forage pétrolières en mer, les bateaux, les installations de stockage et les conduites enterrées [3].

Deux types de protection peuvent être envisagés :

a. Protection par anode réactive ou sacrificielle

L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec la structure à protéger, qui joue alors le rôle de la cathode. L'anode sacrificielle doit donc posséder un potentiel réversible inférieur à celui du métal que l'on veut préserver. Pour protéger l'acier, par exemple on utilise le magnésium, le zinc et l'aluminium, ainsi que leurs alliages [3].

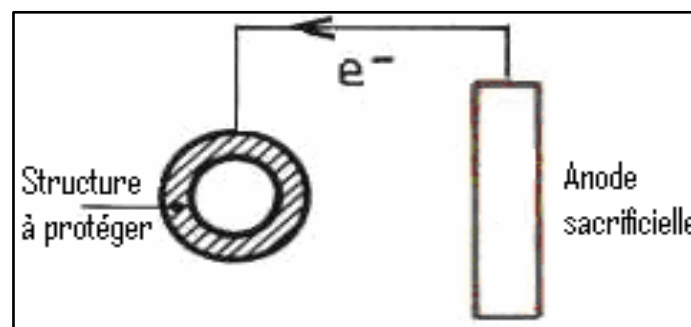


Figure II.4. Protection cathodique par anode sacrificielle [33].

b. Protection par courant imposé

Implique l'utilisation d'un redresseur. Cette méthode offre l'avantage de pouvoir régler la tension (ou le courant) en fonction des besoins. Ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces. En revanche, la protection par courant imposé nécessite une ligne électrique et demande un entretien continu. Pour protéger selon cette méthode des structures enterrées (conduites de gaz, câbles à haute tension), on utilise généralement des anodes en fer-silicium ou en graphite. Pour préserver des armatures en

béton des réacteurs chimiques ou des bateaux, on emploie des anodes en titane recouvertes d'oxydes de métaux nobles [3].

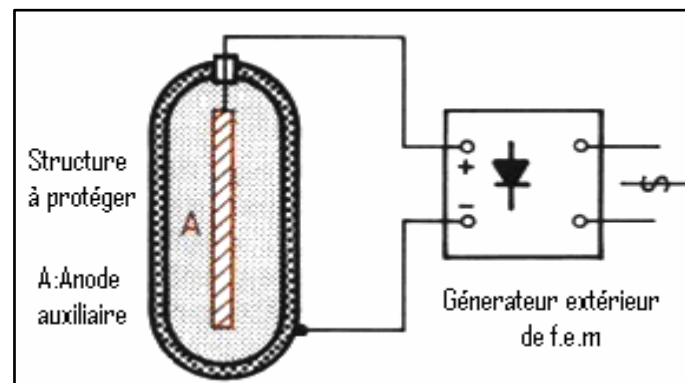


Figure II.5. Protection cathodique par courant imposé [33].

VI.4 Protection anodique

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{cor} < E_p$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivalent à la densité de courant passif i_p , qui est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant, même en l'absence de revêtement organique. En revanche, pour atteindre l'état passif, il faut appliquer initialement une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation i_p [3].

VI.5 Le choix des matériaux

Le souci d'éviter la corrosion pousse à choisir avant tout des matériaux qui ne se dégraderont pas dans leur environnement ou, du moins, qui se corroderont de façon uniforme afin qu'on puisse connaître le plus exactement possible la durée de vie utile de l'équipement. Il faut en outre porter une attention spéciale aux conditions d'utilisation (combinaison matériau-milieu corrosif-contraintes) qui entraînent des types particulièrement pernicieux de corrosion, comme la corrosion sous contraintes ou la corrosion par piqûres [34].

**ÉTUDE
EXPÉRIMENTALE**

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I. Identification du matériau

Le matériau concerné par cette étude est un acier au carbone de type **A 36**, selon la norme **ASTM** (*American Society for Testing and Materials*). C'est un acier destiné au transport du pétrole et du gaz, aussi pour les bacs de stockage utilisé par le groupe **SONATRACH**. Sa composition chimique est donnée par le tableau III.1 :

Tableau III.1 Composition chimique du substrat en acier A36

Éléments	Fe	C	Mn	Si	P	S
%massique	98.15	0.26	0.85~1.35	0.40	0.04	0.05

Le tableau III.2 résume quelques caractéristiques mécaniques de l'acier :

Tableau III.2. Caractéristiques mécaniques de l'acier A36.

Caractéristiques mécaniques	Poids unitaire (Kg/m)	R_e (N/mm ²)	R_m (N/mm ²)
	≤ 634	≥ 250	400~550

R_e : La limite d'élasticité du matériau ;

R_m : La résistance maximale à la traction.

Applications

- Acier de construction non-allié d'usage générale, non effervescent et non destiné aux traitements thermiques.
- Pièces mécanique ne nécessitant pas de ténacité spéciale, utilisées aux températures ambiantes : éléments de construction soudés, axes, toles ...
- Soudabilité : apte à tous types de soudage.

II. Techniques expérimentales

II.1 Technique d'analyse métallographique

Le but principal de l'analyse métallographique est la mise en évidence de la structure du métal : la disposition des grains, des phases, et la présence de quelques éléments qui peuvent accélérer la corrosion. Les analyses métallographiques ont été réalisées au laboratoire de département métallurgie (ENP).

II.1.1 Préparation des échantillons

a. Tronçonnage

La caractérisation microscopique nécessite la réalisation de petits échantillons, d'environ 10 mm x 10 mm de surface, et de 7 mm d'épaisseur, découpés à l'aide d'une scie à métaux.

Pour cela la plaque est divisée en dix échantillons. Huit échantillons seront soumis aux essais de corrosion en variant les paramètres "milieu" et "temps" d'immersion. Un seul échantillon sera conservé pour but de caractérisation métallographique. Le dernier échantillon fera l'objet de l'essai de dureté.

b. Enrobage

L'enrobage se fait pour faciliter le polissage et l'observation par le microscope ; nous utilisons un enrobage à froid. Il consiste à mettre les échantillons dans des petits moules puis on remplit ces moules par une résine thermodurcissable que nous avons préparé. Après un certain temps la résine se solidifie, et on obtient des échantillons enrobés.

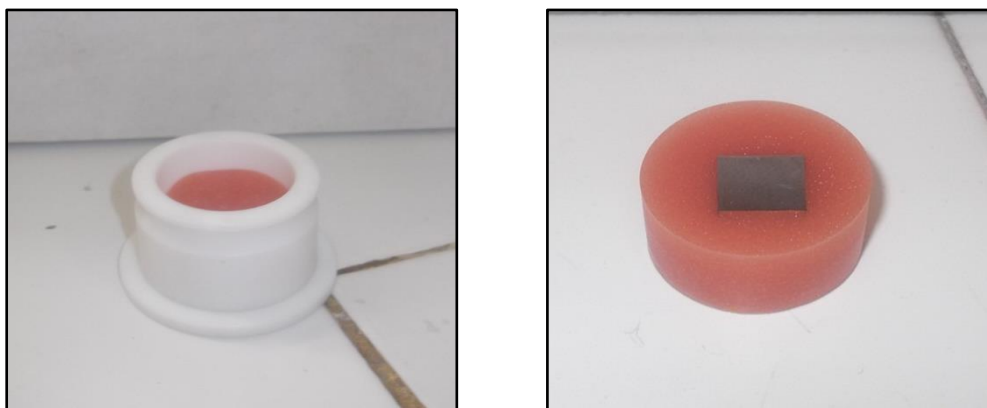


Figure III.1 Photographie des échantillons enrobés

c. Polissage

La surface des échantillons a fait l'objet d'une série de polissage mécanique à l'aide de papiers abrasifs à granulométrie décroissante, les papiers utilisés sont respectivement : P120, P240, P400, P600, P1000 et P1200, imprégnés de poudre de carbure de silicium

(SiC). Cette opération est effectuée sur une polisseuse mécanique (figure III.2) tournant à une vitesse d'environ 300 tr/min. Pour chaque papier l'abrasion dure environ 2 à 3 min.

Le polissage de finition permet d'éliminer les fines rayures qui subsistent sur l'échantillon en utilisant le papier feutre avec de l'alumine (Al_2O_3) de 1 et $0,3 \mu m$ en suspension dans de l'eau distillée pendant environ 2 à 3 min.

En fin de polissage, les échantillons sont rincés à l'eau distillée puis nettoyés à l'acétone et séchés.



Figure III.2 Polisseuse mécanique

II.1.2 Attaque chimique

Les méthodes de caractérisation métallurgique se basent essentiellement sur la révélation des phases et leur identification, nécessitant ainsi l'utilisation des réactifs d'attaques métallographiques adéquats et spécifiques au matériau étudié. Dans notre cas la solution d'attaque est le Nital préparée par un mélange d'acide nitrique (HNO_3) et d'alcool (éthanol C_2H_6O), dans un rapport de 2/100.

L'attaque chimique provoque une dissolution différentielle des phases suivant leur nature et leur composition.

II.1.3 Le microscope optique

L'observation des microstructures a été réalisée à l'aide d'un microscope métallographique de la marque OPTIKA M.789 (figure III.3) qui permet l'observation des échantillons, avec différents agrandissements. Ce microscope est connecté à un ordinateur muni d'une caméra numérique, en utilisant le logiciel « OPTIKA VIEW » de traitement d'image. La figure III.3 montre une photo du microscope optique qui a servi à l'observation des échantillons.



Figure III.3 Microscope optique

II.2 Caractérisation mécanique

II.2.1 Test de micro-dureté

A l'inverse des essais de dureté usuels, les essais de micro-dureté sont destinés à définir les propriétés à l'intérieur des grains, soit de la matrice, soit de ses divers constituants. La détermination de la micro-dureté HV a été réalisée au département métallurgie (ENP) par un Micro-duromètre SIMADZU HMV-M3 (figure III.4), muni d'un micro-endenteur de type Vickers et équipé d'un microscope aux grossissements 100 et 400, de charge minimale de 10g et de charge maximale de 1 kg.



Figure III.4 Micro-duromètre SIMADZU HMV-M3.

II.2.2 Principe

L'essai décrit sur la figure III.5, utilise un pénétrateur de type Vickers en diamant de forme pyramidale de base carrée et d'angle 136° . Le diamant laisse une empreinte carrée que l'on mesure la longueur de la moyenne des deux diagonales de l'empreinte. Les mesures de la micro-dureté Vickers ont été effectuées sur la surface de l'échantillon traité,

poli mécaniquement et attaqué. La micro-dureté Vickers HV est liée à la diagonale moyenne (d) de l'empreinte mesurée en (μm) et à la charge pondérale appliquée (F) en grammes ; elle se calcule par la relation suivante :

$$H_V = 1854.4 \frac{F}{d^2}$$

Avec :

F : charge appliqué (g) ;

$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$: diagonale de l'empreinte (μm).

Nous avons fait plusieurs essais pour l'échantillon. La charge utilisée est de 200g, la durée de l'exécution de la charge est de 15 secondes. Les valeurs de dureté obtenues sont la résultante de la moyenne des essais réalisés par échantillon. Pour des essais successifs, on choisira une distance entre les empreintes supérieure ou égale 2,5 fois le diamètre moyen.

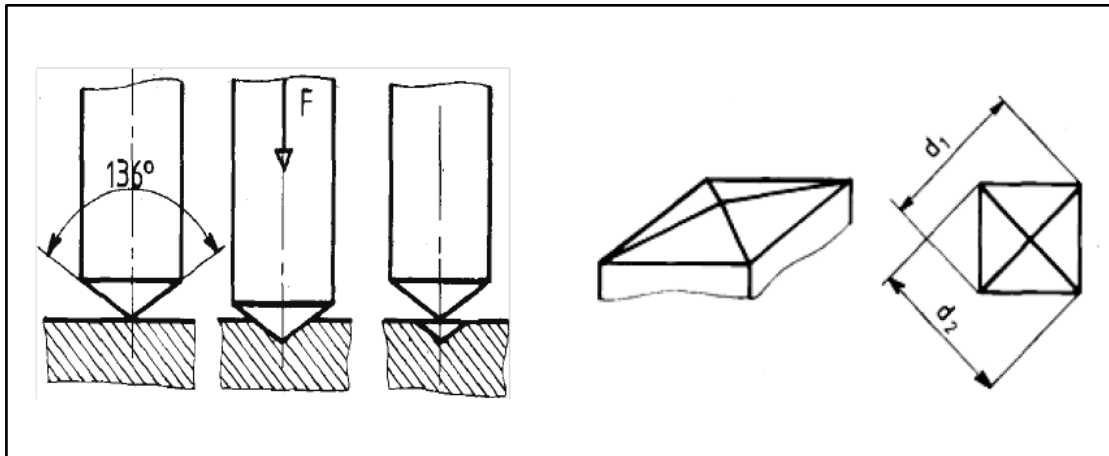


Figure III.5 Exécution et mesure de l'essai de micro-dureté Vickers [33].

Les valeurs de micro-dureté moyennes ont été déterminées à partir de 4 empreintes prises sur les surfaces des échantillons.

Tableau III.3 Résultats du calcul de la micro-dureté moyenne Vickers

d_1 mesuré (μm)	d_2 mesuré (μm)	Charge (g)	d moyen (μm)	HV_{200}
47,54	48,31	200	47,925	161,5
45,95	47,54	200	46,745	169,7
46,79	47,48	200	47,135	166,9
49,05	49,26	200	49,155	153,5

$$HV_{200} = 163$$

II.3 Caractérisation électrochimique

II.3.1 Élaboration de l'électrode de travail

Les échantillons ont été soudés à l'étain avec des fils conducteurs en cuivre, le soudage assure un bon contact électrique entre le métal et le fil, ensuite ils ont été enrobés à froid puis laissés se solidifier à l'air ambiant pendant 20 mn. Le schéma de principe est donné sur la figure III.6.b.

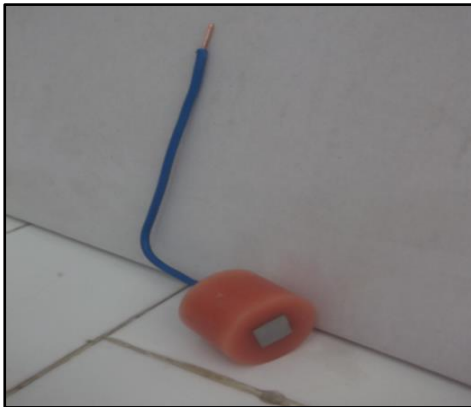


Figure III.6.a Photographie de l'électrode de travail préparée.

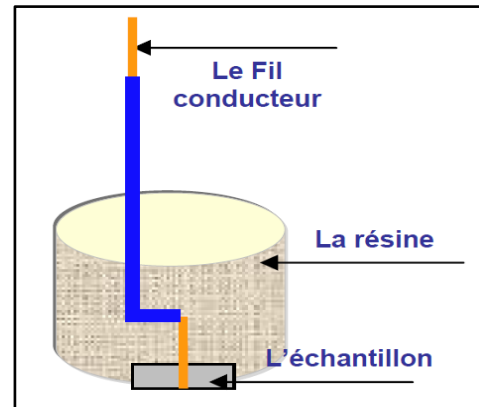


Figure III.6.b Représentation schématique de l'électrode préparée.

Avant chaque essai, la surface de l'électrode de travail a été polie mécaniquement, sous un filet d'eau, avec du papier abrasif en carbure de silicium de granulométrie décroissante soit de P600 à P1200. Elle est ensuite dégraissée à l'acétone pour l'élimination des huiles minérales et organiques. Elle est aussi, lavée à grande eau et à l'eau distillée. Après ces opérations de préparation, l'électrode est immédiatement utilisée.

II.3.2 Milieu de travail réel

Le milieu est défini par sa nature chimique, sa température et son hydrodynamique. Dans notre cas l'eau de mer est utilisée dans le système anti-incendie (fire-water), dont le traitement consiste à :

- Une filtration des particules en suspensions entraînées dans le courant d'aspiration des pompes (sable, algues, planche de bois...etc.).
- Au premier lieu un filtrage par le passage à travers des grilles fixes et ensuite un filtrage important dans des filtres rotatifs de type BEAUDREY qui ne laisse pas passer les particules de volume supérieur à 1.5 mm.
- Et en deuxième phase par l'injection de l'hypochlorite de sodium (eau de javel) pour avoir une teneur de 2 mg/litre, dans le but de stopper la prolifération des micro-

organismes organique. Cette injection se faisait automatiquement au niveau de l'installation de l'électrochloration situé juste dans le canal d'amener.

Tableau III.4. Composition chimique de l'eau de mer.

unités		Pole 2	
PE	Mesure	Canal amené	Canal rejet
Température	°C	18	30
pH	UTE	8.4	8.2
Chlorures (Cl ⁻)	g/L	21.4	21.0
Sodium (Na ⁺)	g/L	11.6	11.1
Sulfates (SO ₄ ²⁻)	g/L	3.06	2.98
Magnésium (Mg ²⁺)	g/L	1.295	1.345
Potassium (K ⁺)	Mg/L	390	385
Bicarbonates (HCO ₃ ⁻)	Mg/L	145	183.9
Fer (Fe ²⁺)	Mg/L	0	0.11
Bore (B ³⁺)	Mg/L	13	8
Fluor (F ⁻)	Mg/L	1	-
Strontium (Sr ²⁺)	Mg/L	27	18

Autres propriétés de l'eau de mer

- Conductivité : de l'ordre de **40 mS.cm⁻¹** ;
- Densité : en moyenne de l'ordre de **1.035 à 1.036**.

Remarque

Le complexe GL1K effectue des analyses de l'eau de mer seulement dans le cadre du suivi d'environnement.

L'eau de mer est un milieu complexe du point de vue chimique et biologique, son pH est relativement uniforme (~8,4). Ses constituants ont en général un effet néfaste sur la résistance à la corrosion des métaux et en font un milieu particulièrement agressif.

Elle se caractérise par une forte salinité de l'ordre de 35g.l^{-1} , d'où une conductivité élevée, ce qui favorise la corrosion aqueuse. Par ailleurs les chlorures, comme les autres halogénures présents dans l'eau de mer, ont pour effet de provoquer la rupture des films d'oxydes responsables de la passivité et de la bonne tenue à la corrosion de nombreux métaux. C'est la première étape de la corrosion par effet de crevasse ou par piqûres. Ce sont donc des ions très actifs pour ces types de corrosion. De plus les chlorures forment des produits de corrosion acides, acidité qui empêche souvent la restauration des films passifs.

En deuxième étape l'injection de chlore sous forme d'eau de javel, rend le milieu encore plus agressif ; en ce qui concerne la corrosion généralisée, les vitesses de corrosion augmentent en général avec la teneur en sels (chlorures).

Propriétés physiques et chimiques de l'eau de javel

Les solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium sont utilisées au complexe GLIK pour leurs propriétés biocides.

Appellation commerciale du produit : Eau de javel ;

Nom commun : Hypo, hypo liquide, javellisant industriel ;

Nom chimique : Hypochlorite de sodium, NaClO ;

Poids moléculaire : $74,45 \text{ g.mol}^{-1}$;

Apparence du produit : Liquide jaune citron ;

Odeur du produit : Légère odeur de javellisant hypochlorite ;

Densité à 20° : $1,168 \text{ g.cm}^{-3}$;

Solubilité dans l'eau : Miscible ;

pH : 12,8 ;

Solides : 19-21% ;

Pression de vapeur à 25°C : 25 mm de Hg ;

Point de congélation : -15°C ;

Point d'ébullition : 105°C ;

Point d'éclair : Aucun. Le produit est ininflammable ;

Autre valeur : Décomposition graduelle à partir de 40°C .

II.3.3 Appareillage de mesure

La réactivité des milieux étudiés est déterminée par le tracé des courbes de polarisation courant-potentiel en mode semi-logarithmique, qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du processus de corrosion, à savoir le courant de corrosion, le potentiel de corrosion et les paramètres de Tafel anodiques et cathodiques

Les traces des courbes de potentiel d'abandon et de polarisation potentiodynamique sont effectuées à l'aide d'un appareil **VoltaLab** piloté par ordinateur grâce au logiciel **VoltaMaster4** et d'une cellule électrochimique de 500ml à trois électrodes :

- ❖ Une électrode de travail constituée de l'échantillon à étudier liés à la chaîne électrochimique par le biais d'un fil électrique relié au potentiostat. L'électrode elle-même est immergée dans la cellule de manière à ce que la surface de sa section droite soit exposée à la solution corrosive.

- ❖ L'électrode de référence, électrode dite au calomel saturé (E.C.S.) est une électrode du deuxième genre constituée d'un métal recouvert d'un sel très peu soluble de ce métal, le tout immergé dans un sel soluble de même anion $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ (Saturé dans l'eau), très stable et bien reproductible, sa constitution et sa composition sont constantes, donc son potentiel est fixe, il est de **0.2412 V** à 25°C par rapport à l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.).

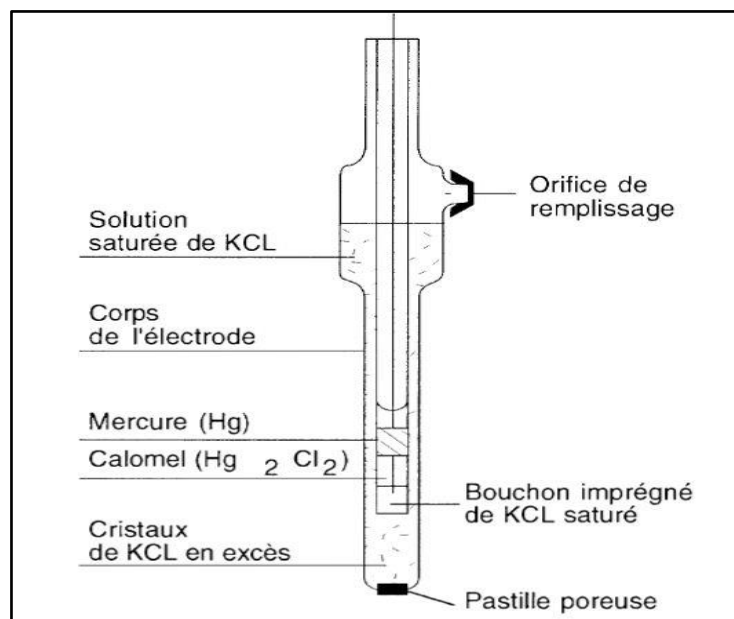


Figure III.7 Électrode de référence au calomel saturé (ECS)

❖ L'électrode auxiliaire (ou contre-électrode) de forme circulaire en platine.

Les électrodes sont reliées au voltalab, qui lui est relié à un ordinateur (voir figure III.8). Les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation sont tracées après stabilisation du potentiel libre de corrosion, au bout de 3 heures. Ces mesures sont pilotées par le logiciel «VoltaMaster4»

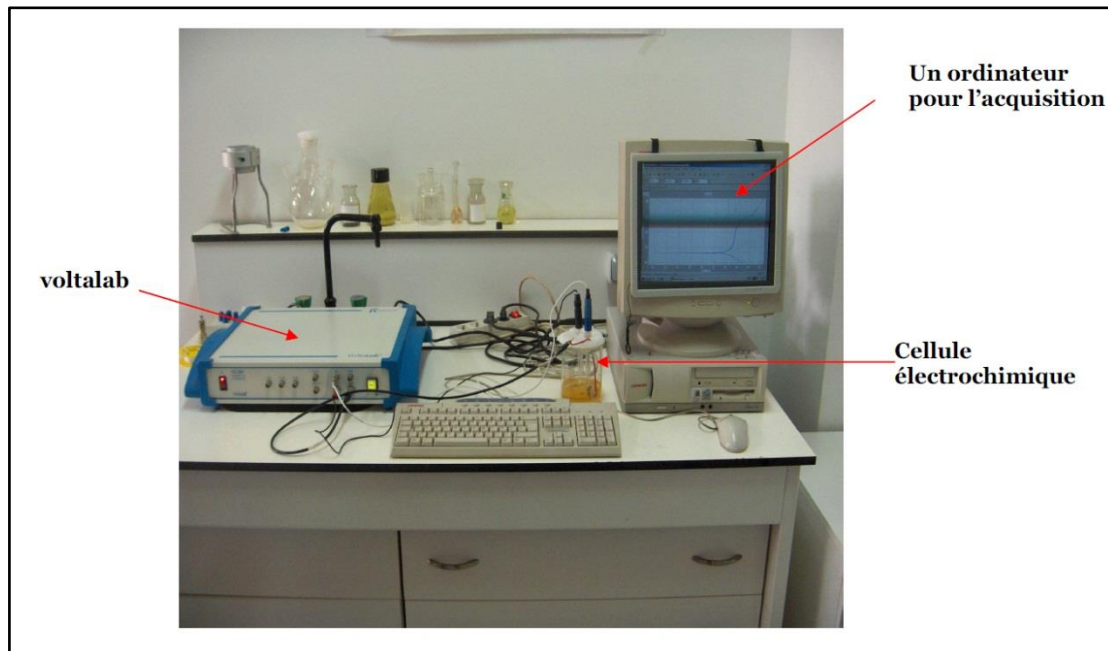


Figure III.8 Matériels utilisés pour l'étude électrochimique

II.3.4 Tests électrochimiques

II.3.4.1 Mesure du potentiel à l'abandon

Afin de mesurer le potentiel à l'abandon² de l'électrode, on fait appel à la méthode dite "potentio-cinétique". Elle consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps ($E=f(t)$). En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence, lorsqu'aucun courant ne circule vers cette électrode de travail.

La détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode.

Il permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la "réactivité" ou à la "passivité". Ce potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle de l'électrolyte.

² Egalement désigné par potentiel de circuit ouvert, potentiel stationnaire, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre.

II.3.4.2 Méthode de polarisation potentio-dynamique

a. Principe

La méthode de polarisation potentio-dynamique consiste à appliquer à une interface métal-solution une rampe de potentiel et d'enregistrer la caractéristique $\log(i)=f(E)$; cette dernière renseigne sur l'évolution du comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif [5].

Lorsqu'un métal est en contact avec la solution, il acquiert un potentiel stable, appelé **potentiel de corrosion** (E_{corr}), qui dépend du matériau et de la nature de la solution. Si on impose un potentiel (E) différent de (E_{corr}) à l'électrode de travail on pourra alors, suivant le domaine où l'on se place, favoriser l'une des deux réactions précédentes par rapport à l'autre, ce qui conduit à un changement dans la vitesse de corrosion.

b. Exploitation de la courbe courant – tension

La courbe $I = f(E)$ donne la séquence des phénomènes résultant d'une combinaison des processus anodique et cathodique à l'interface métal/solution. Elle est la seule accessible à l'expérience. La figure III.9 représente cette méthode dans le cas simple où la réaction anodique est la dissolution du métal M à l'état n -valent, la réaction cathodique est la réduction des protons H^+ en hydrogène moléculaire [34].

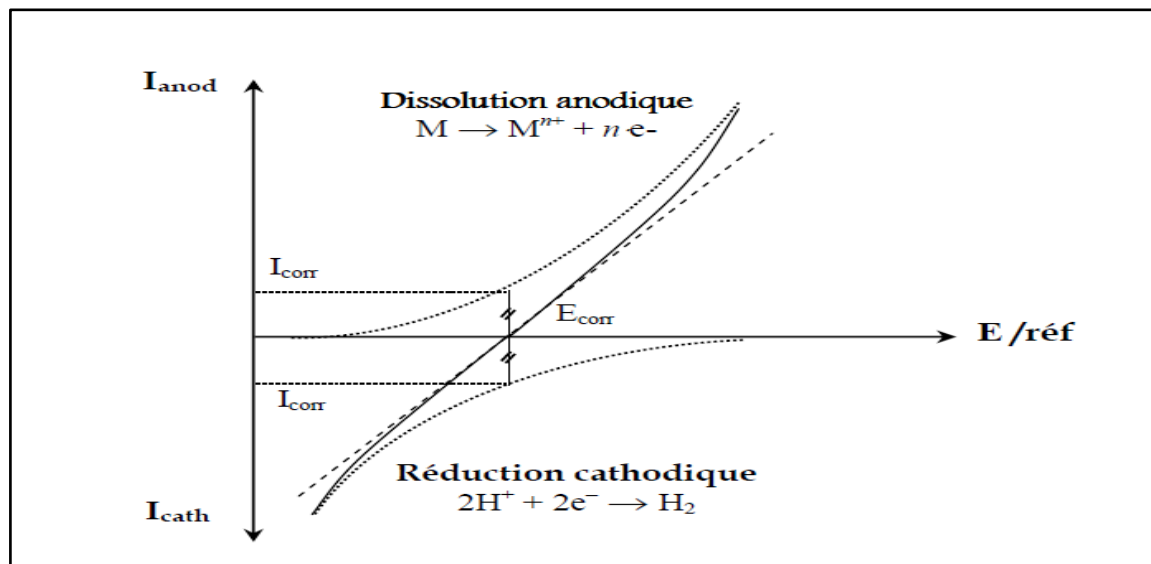


Figure III.9 Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et représentation graphique de la corrosion électrochimique [34].

L'impossibilité de calculer i_{corr} à l'aide de la seule valeur de E_{corr} qui est un potentiel mixte, conduit à exploiter la forme de la courbe courant-tension à l'échelle semi-logarithmique (courbe $\log(i)=f(E)$) par la méthode d'extrapolation.

c. Extrapolation des droites de Tafel

En tracé semi-logarithmique, la courbe de polarisation fait apparaître des portions linéaires dites « branches de Tafel » correspondant aux processus de transfert de charges. La figure III.10 illustre l'extrapolation des branches anodique (*ba*) et cathodique (*bc*). Lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la région pré-tafelienne, ou par chute ohmique à surtension élevée, seule la branche cathodique extrapolée à E_{corr} donne I_{corr} (figure III.10). Le courant de corrosion I_{corr} est donc obtenu par l'intersection des droites de Tafel et de la verticale tracée en E_{corr} [35].

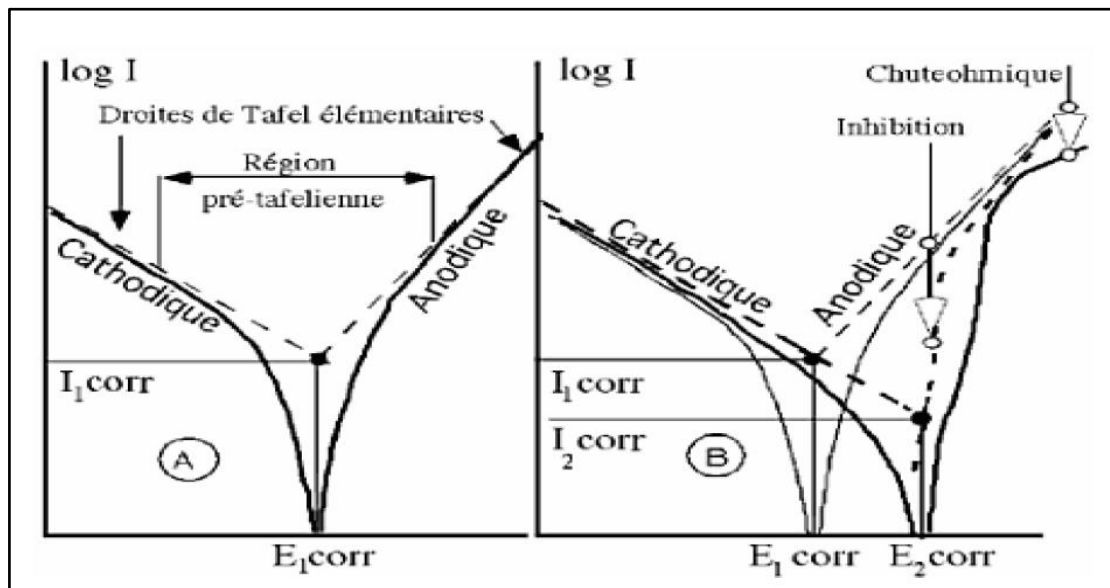


Figure III.10 Extrapolation des droites de Tafel [34].

d. Méthode de résistance de polarisation linéaire

Cette technique permet de déterminer la valeur du courant de corrosion à partir de la résistance de polarisation R_p , pente de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du point $I=0$:

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{I=0}$$

La connaissance des coefficients b_a et b_c permet d'établir la relation dite de Stern et

Geary :

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p(B_a + B_c)}$$

Les constantes B_a et B_c [V^{-1}] sont reliées aux pentes de Tafel ; b_a et b_c [$V/\text{unité de log décimal } (i)$] tels que : $B = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2.30}{b}$

De sorte qu'on peut écrire aussi :

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{2.30 \cdot R_p} \left(\frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right)$$

La résistance de polarisation est tirée directement de la courbe de polarisation qui, au voisinage du potentiel de corrosion, se présente comme une droite de pente R_p (figure III.11).

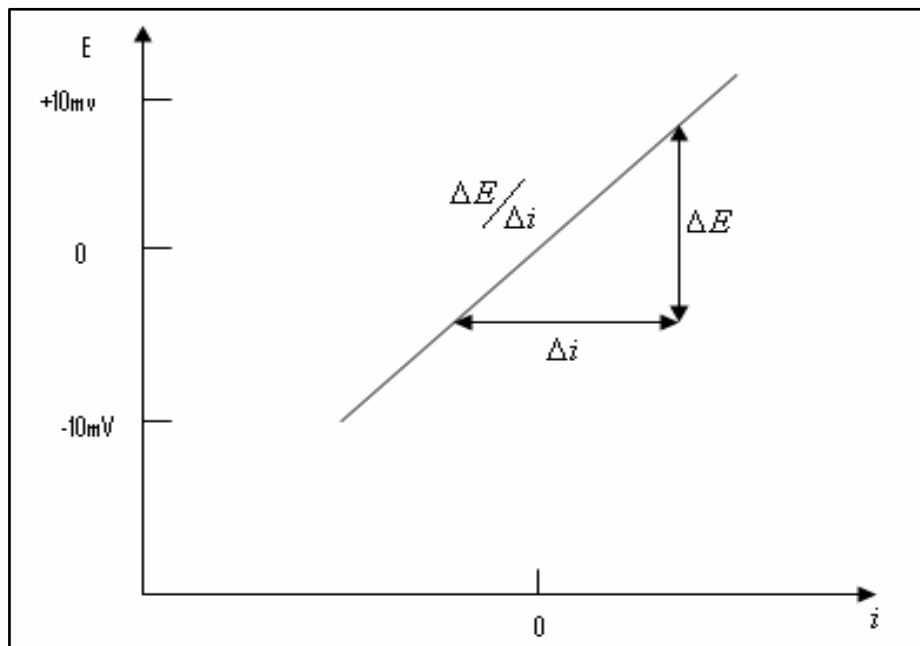


Figure III.11 Représentation schématique de la courbe de résistance de polarisation ($R_p = \Delta E / \Delta I$)

II.3.5 Paramètres des essais électrochimiques

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques sont représentés dans le tableau III.5, à température ambiante et pression atmosphérique :

Tableau III.5 Les paramètres des essais électrochimiques.

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs
Mesure du potentiel à l'abandon $E_{i=0}$	Courant imposé	$I = 0$ (Circuit ouvert)
	Masse atomique	55.85 g.mol^{-1}
	Densité de l'acier	7.8 g.cm^{-3}
	Valence de l'acier	2
	Temps d'immersion	3 h
	Vitesse de balayage du potentiel	0.2 mV.s^{-1}
Méthode de Tafel	Potentiel initial	-1000 mV
	Potentiel final	0 mV
	Vitesse de balayage du potentiel	0.2 mV.s^{-1}
	Temps de stabilisation	3 h

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

I. Caractérisation métallographique

I.1 L'observation microscopique

L'examen métallographique de l'échantillon est réalisé après l'attaque chimique au Nital 2%. L'observation au microscope optique, avec un grossissement 500X, a mis en évidence des microstructures constituées de deux phases comme le montre la figure IV.1.

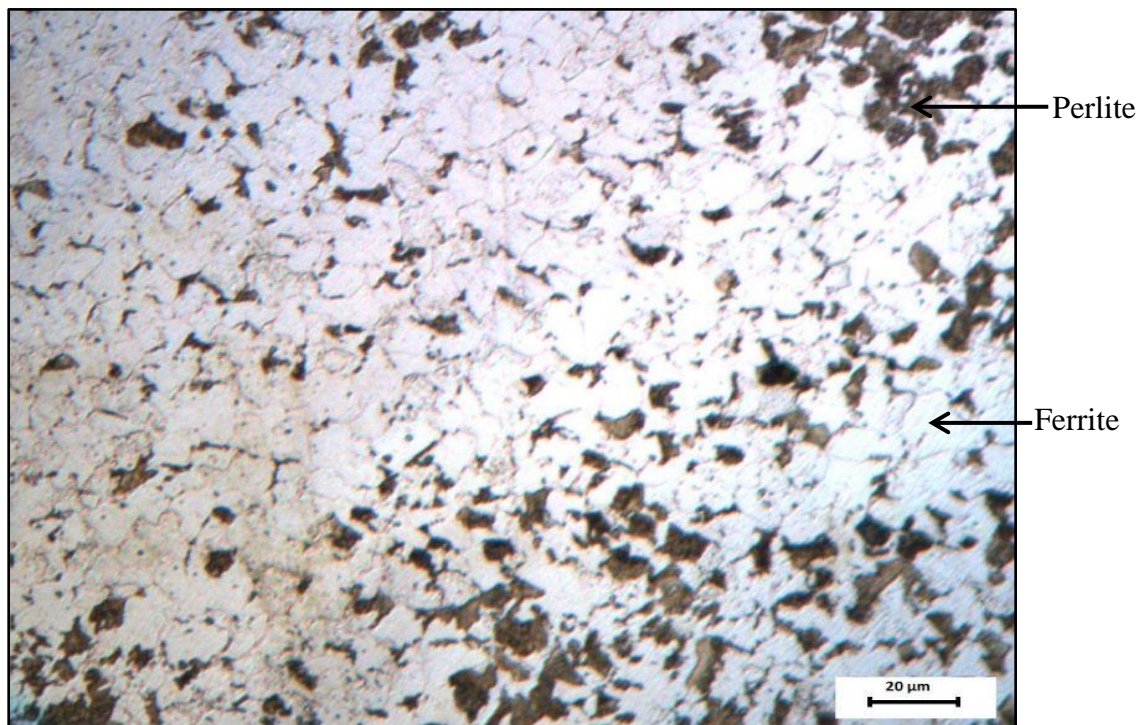


Figure IV.1 Aspect microstructural révélé par une attaque au Nital 2%, de l'acier A36.

L'acier A36 possède une structure ferrito-perlitique. La ferrite ou phase α , plus dominante, apparaît bien plus claire que la perlite qui est plus foncée est constituée de ferrite et de cémentite ($\alpha + Fe_3C$) se présentant sous forme de petites lamelles.

I.2 Analyse quantitative

On calcule avec *image j* (logiciel de traitement d'image) le taux de phase et la taille moyenne des grains.

a. Taux de phase

Après traitement du cliché fournit on obtient

$$\% \text{ ferrite (moy) } = 77,137\%$$

$$\% \text{ perlite (moy) } = 22.863 \%$$

b. Taille des grains

Les joints de grains bloquent les dislocations, donc augmentent la dureté et la limite élastique ; or, plus les grains sont petits, plus il y a de joints de grains...

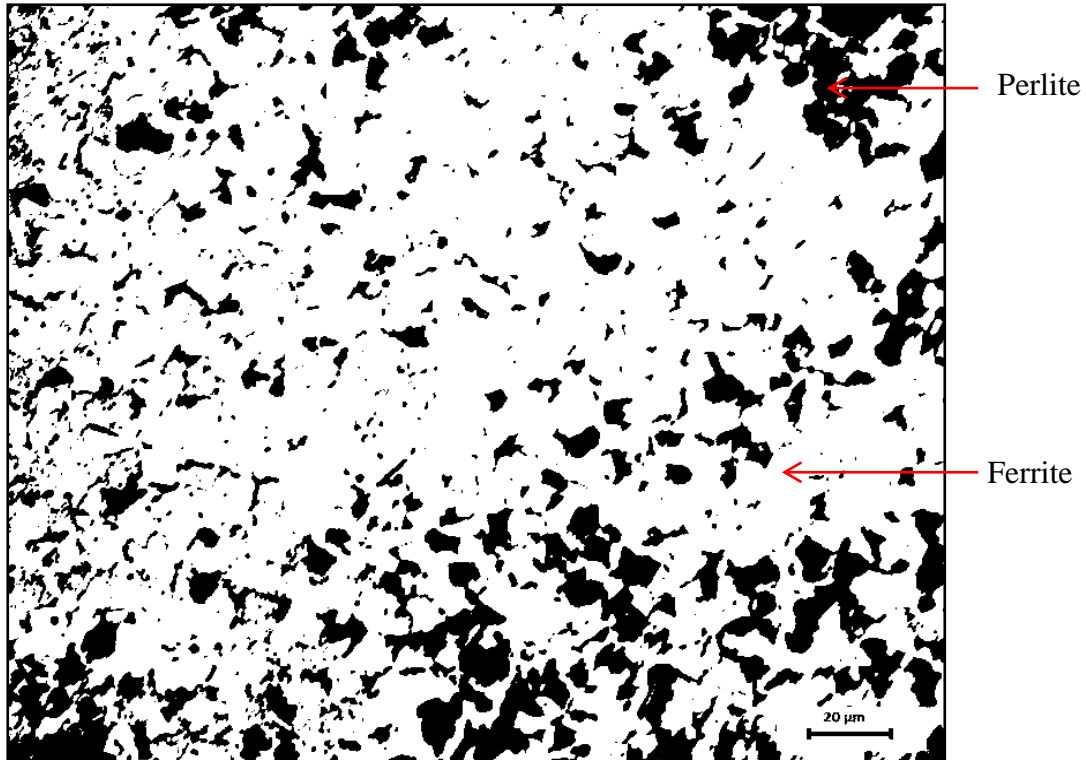


Figure IV.2 Image traitée

Il faut d'abord se rappeler que le choix de matériau pour une application donnée dépend d'un grand nombre de facteurs y compris sa résistance à la corrosion, même si nous sommes intéressés que par cette dernière, le choix final dépendra aussi de plusieurs autres considérations. Le prix et la résistance à la corrosion sont les points les plus importants dans la plupart des cas. Cependant et d'après sa microstructure l'acier A 36, ne présente aucune inclusion dans les joints des grains (ex : précipité de carbure), or les joints des grains sont des régions chimiquement actives où la structure cristalline est irrégulière, et par conséquent les joints de grains sont attaqués plus rapidement en milieu corrosif que les grains eux-mêmes. De ce fait on considère notre métal relativement actif.

II. Caractérisation électrochimique

II.1 Évolution du potentiel libre de l'acier A36

L'évolution du potentiel libre au cours d'un test de corrosion, est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion.

L'échantillon est immergé dans l'électrolyte et le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps pendant l'immersion. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal-solution. Sa mesure doit être poursuivie jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint. Un potentiel libre qui reste constant au cours du temps est le signe que l'interface métal-solution a atteint un état stationnaire.

La figure IV.4 représente la superposition des courbes de potentiel libre pour chacune des trois solutions à savoir : l'eau de mer traitée (+ eau de javel), l'eau de mer et l'eau douce dans un milieu stagnant.

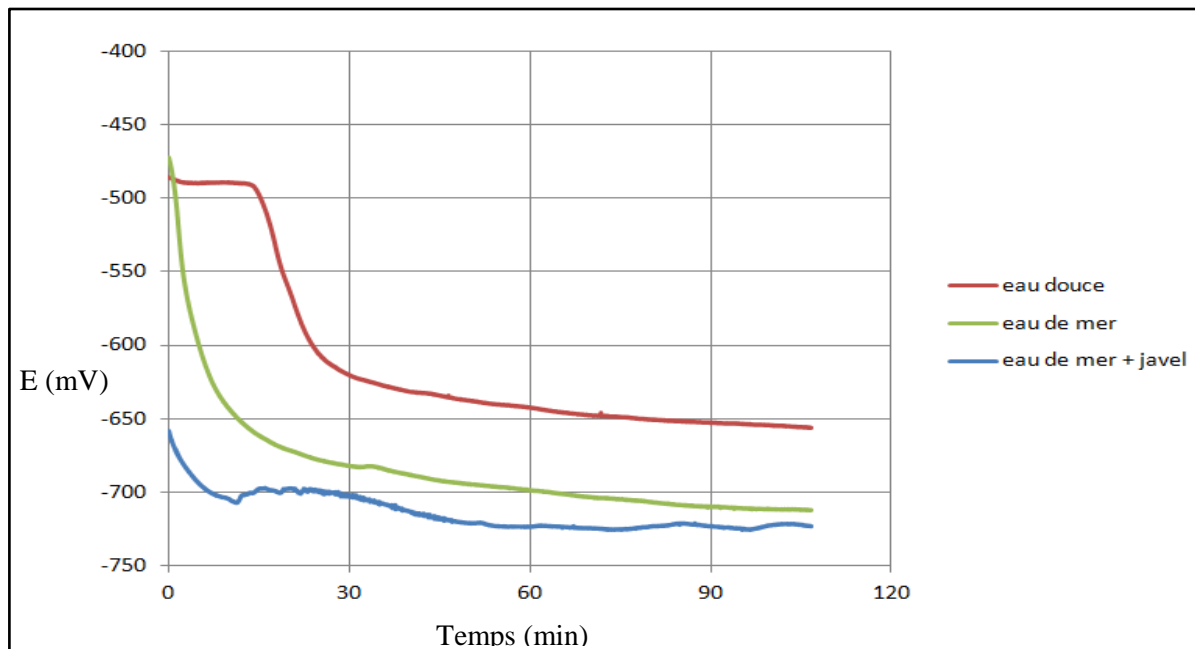


Figure IV.4 Superposition des courbes $E = f(t)$ de l'acier A36 dans les trois milieux

Les courbes potentiel-temps pour chaque milieu étudié ont montré une chute du potentiel pendant la première heure d'immersion, suivi d'une stabilisation des valeurs du potentiel après environ 3h d'immersion.

Le tableau IV.1 donne les potentiels libres de l'acier au carbone immergé dans les trois milieux corrosifs.

Tableau IV.1 Potentiel libre de l'acier A36 immergé dans les trois milieux corrosifs

Milieu corrosif	Eau de mer traitée	Eau de mer	Eau douce
Potentiel à l'abondan (mV/ECS)	-728,56	-698,03	-635

Pour la courbe de l'eau douce on remarque une stabilisation du potentiel au début de l'immersion, cela est dû à une formation d'une couche protectrice d'oxyde de fer, mais après environ 15 min quelques piqûres apparaissent et ce revêtement n'est plus continu, d'où la diminution du potentiel jusqu'à une stabilisation finale.

Pour les deux autres courbes (eau de mer traitée et eau de mer), le potentiel devient de moins en moins noble au début de l'immersion, l'eau de mer étant en général plus agressive que l'eau douce vis-à-vis les aciers au carbone. Il y a une attaque continue du métal (vitesse de l'attaque plus rapide que la vitesse de formation de la couche d'oxyde), puis la stabilité du potentiel libre montre que les systèmes oxydant-réducteur qui participent à la corrosion sont de même cinétique tout au long de l'immersion des échantillons dans les milieux étudiés. La diminution du potentiel pendant la première étape peut être associée à plusieurs facteurs, entre autres :

- L'adsorption du chlorure ;
- La dissolution des oxydes de fer par des ions de chlorure ;
- Le changement de la concentration d'oxygène et des ions métalliques, ce qui peut développer des couches de diffusion ;
- Le changement de l'activité en surface principalement quand l'électrolyte pénètre la couche d'oxyde.

II.2 Courbes de polarisation potentio-dynamique

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons effectué des tracés potentio-dynamique sur les échantillons d'acier A36 nu dans les différents milieux étudiés.

II.2.1 Première série des tests de polarisation

Les figures ci-dessous représentent les courbes de polarisation obtenues pour les électrodes d'acier au carbone, dans les milieux considérés. Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon. Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de courant sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel).

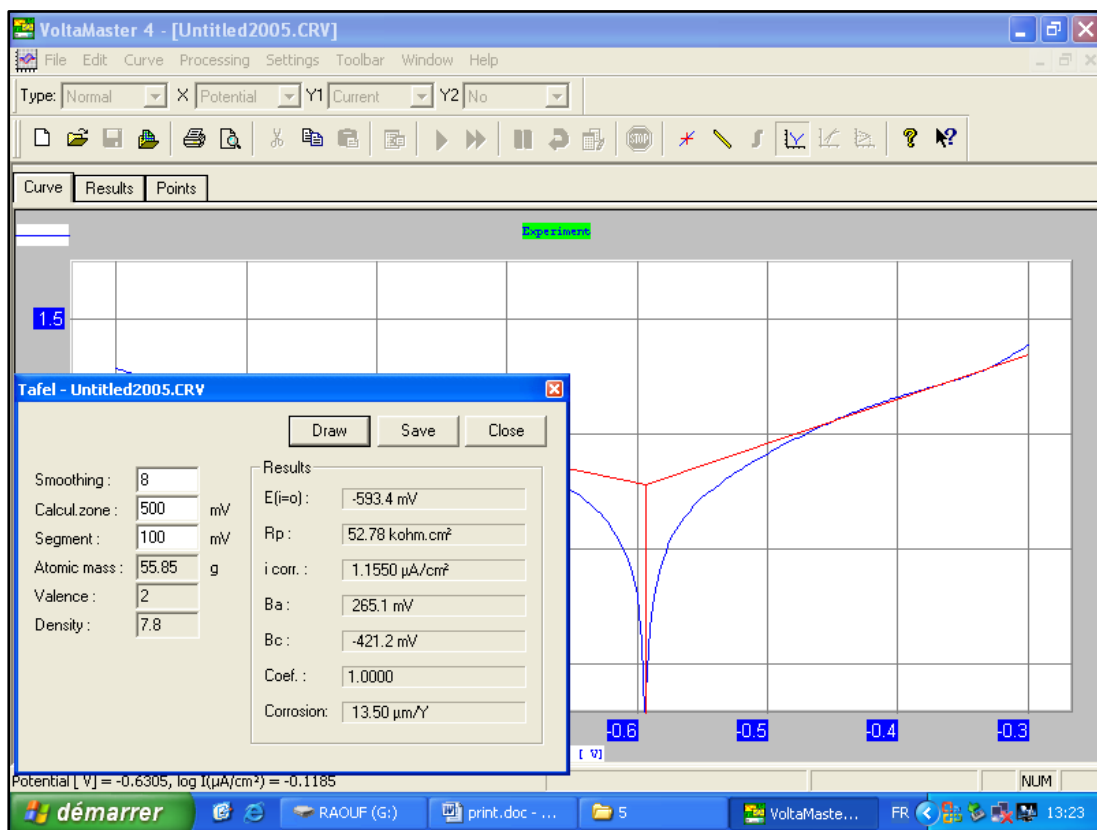


Figure IV.5 Logiciel de mesure *VoltaMaster4* permet de tracer les droites de Tafel et mesurer E_{corr}

La vitesse de corrosion en (mm/an) a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$V_{corr}(\text{mm/an}) = \frac{i_{corr}(\text{A/cm}^2) * M(\text{g})}{d(\text{g/cm}^3) * n} * 3270$$

Avec: $3270 = 10 * [1 \text{ année en secondes} / 96493]$.

• **Electrolyte utilisé : Eau de mer + Eau de javel (2 mg/l) [milieu de travail réel]**

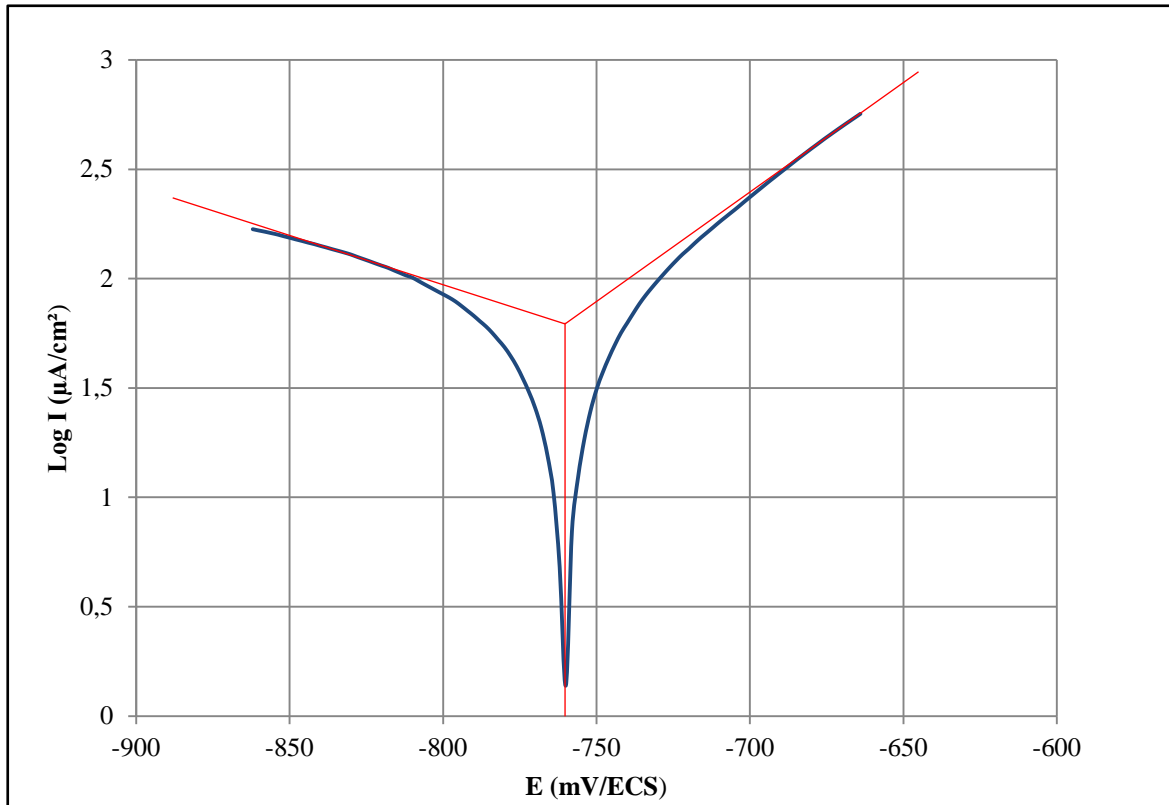


Figure IV.6 Courbe de polarisation potentiodynamique en coordonnées semi-logarithmiques (droites de Tafel) de l'acier A36 dans l'eau de mer + javel 2mg/l.

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de ces courbes sont représentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 Résultats des essais potentiodynamique dans l'eau de mer + javel 2mg/l

$E_{(i=0)}$ (mV)	i corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (ohm.cm ²)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)
-760.3	92.5	243.29	1.081

• **Electrolyte utilisé : Eau de mer + Eau de javel (1 mg/l)**

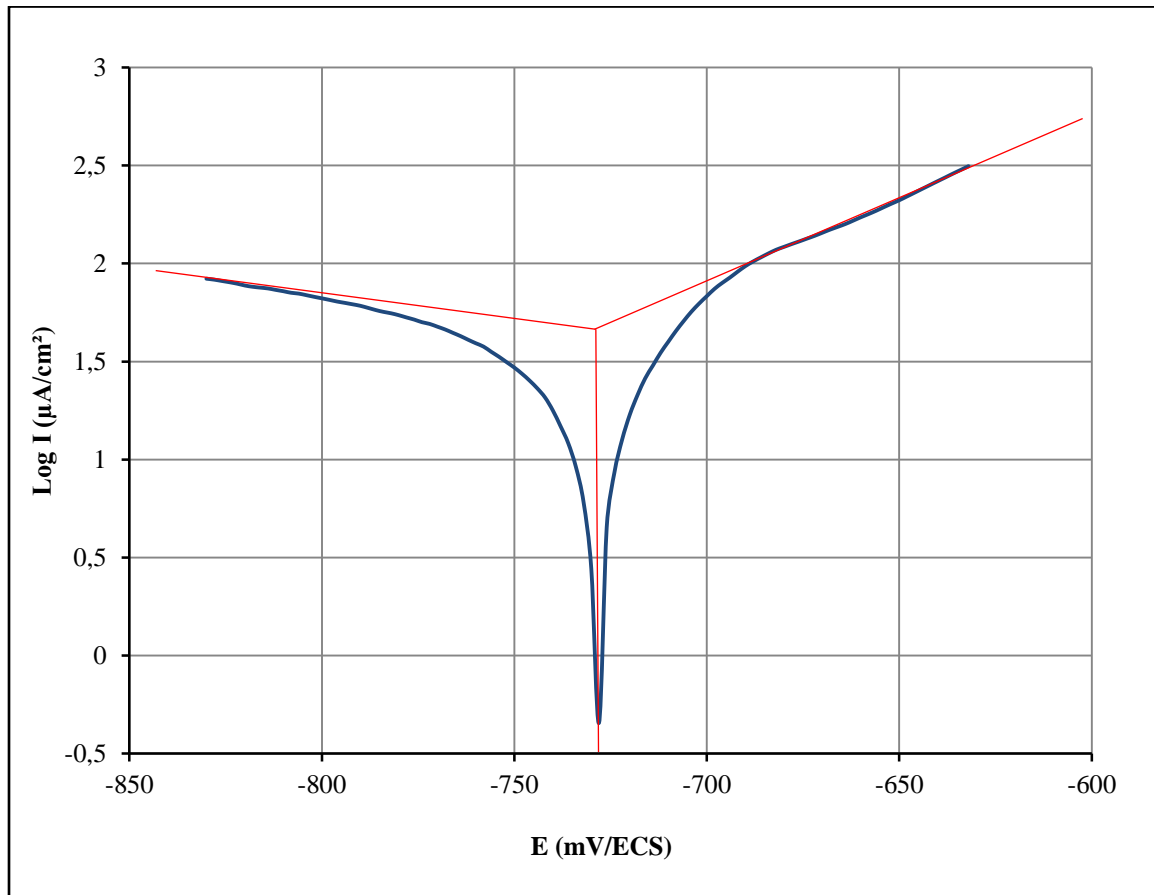


Figure IV.7 Courbe de polarisation potentiodynamique en coordonnées semi-logarithmiques (droites de Tafel) de l'acier A36 dans l'eau de mer + javel 1mg/l.

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de ces courbes sont représentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 Résultats des essais potentiodynamique dans l'eau de mer + javel 1mg/l

$E_{(i=0)}$ (mV)	i corrosion ($\mu\text{A/cm}^2$)	R_p (ohm.cm ²)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m/an}$)
-728.4	63.8205	404.26	746.4

- Electrolyte utilisé : Eau de mer + Eau de javel (0.5 mg.l^{-1})

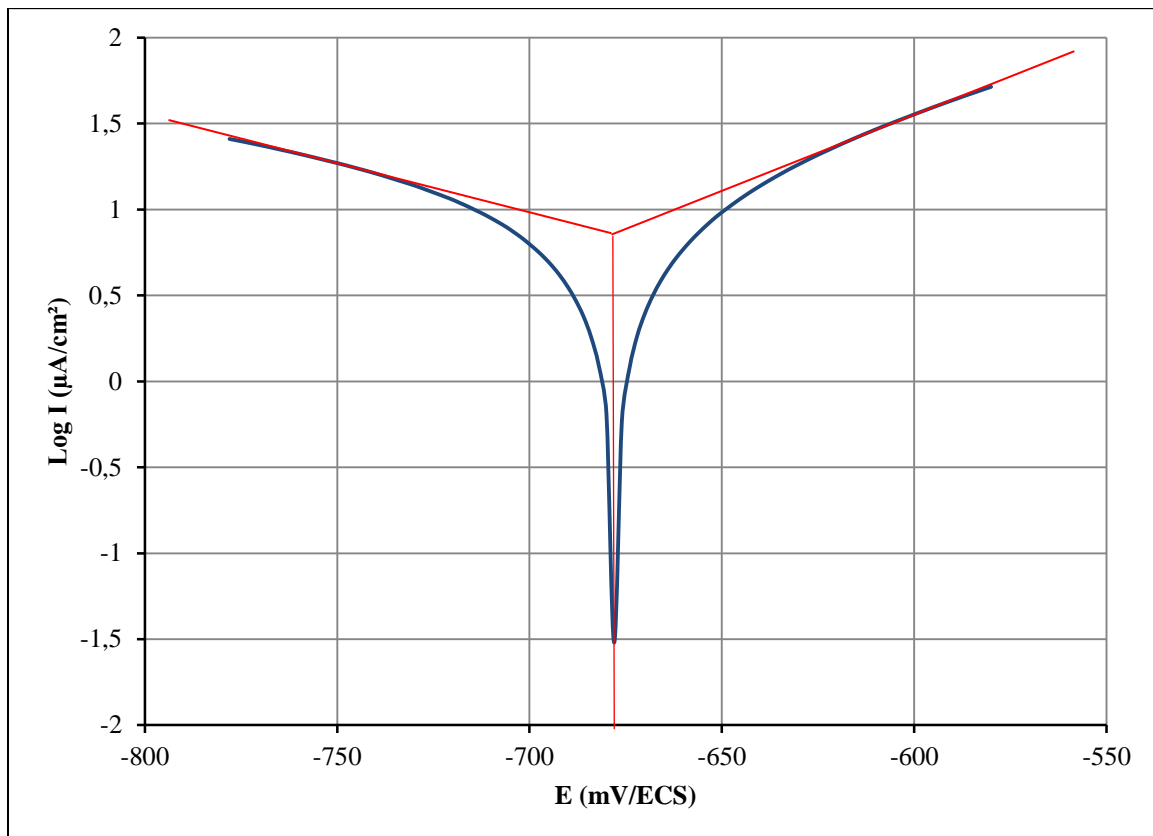


Figure IV.8 Courbe de polarisation potentiodynamique en coordonnées semi-logarithmiques (droites de Tafel) de l'acier A36 dans l'eau de mer + javel 0.5mg/l.

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de ces courbes sont représentées dans le tableau IV.4.

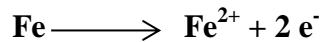
Tableau IV.4 Résultats des essais potentiodynamique dans l'eau de mer + javel 0.5mg/l

$E_{(i=0)}$ (mV)	i corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (ohm.cm^2)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)
-677.9	36.7578	660.59	429.9

Le calcul des paramètres électrochimiques des essais réalisés dans la solution de l'eau de mer traitée dans les figures (IV.6, IV.7 et IV.8), à une température ambiante montre que :

- L'acier A36 est très sensible à la corrosion dans l'eau de mer traitée.
- L'oxygène est le facteur important de la corrosion. En eau de mer, la réaction cathodique est le plus souvent la réduction de l'oxygène dissous donnant des ions OH^- selon la réaction : $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 (\text{OH}^-)$

Tandis que le métal de base (le fer), s'ionise et s'oxyde suivant la réaction :



Ces réactions se produisent initialement sur toute la surface conduisant à un amincissement plus ou moins homogène de l'épaisseur. Chaque électron produit durant l'ionisation du métal, est consommé par la réaction de réduction précédente.

- La présence des chlorures dans l'eau traitée, même à faible dose n'est pas sans danger vis-à-vis de la résistance à la corrosion de notre matériau, ils servent de dépolarisant cathodique permettant ainsi que les électrons obtenus par l'ionisation du fer soient repris rapidement.
- L'hypochlorite de sodium NaClO est un oxydant puissant ; il relève donc le potentiel libre de l'acier, augmentant ainsi le risque de corrosion dans l'eau de mer ; c'est pourquoi, lorsque le procédé d'électrochloration est utilisé, le taux d'hypochlorite doit être strictement limité.
- Les conditions hydrodynamiques de faible vitesse de circulation sont aggravantes car elles favorisent la fixation des ions chlorures sur la surface de l'acier.
- Il est à noter aussi que les potentiels de corrosion obtenus dans les trois milieux précédents varient selon les concentrations de l'eau de javel. De même pour les vitesses de corrosion, on remarque une nette diminution des courants de corrosion avec la diminution des concentrations des ions de chlorures.

II.2.2 Deuxième série des tests de polarisation

Pour mieux déterminer l'agressivité du milieu de travail réel, d'autres essais ont été effectués dans des milieux différents.

- **Electrolyte utilisé : Eau de mer**

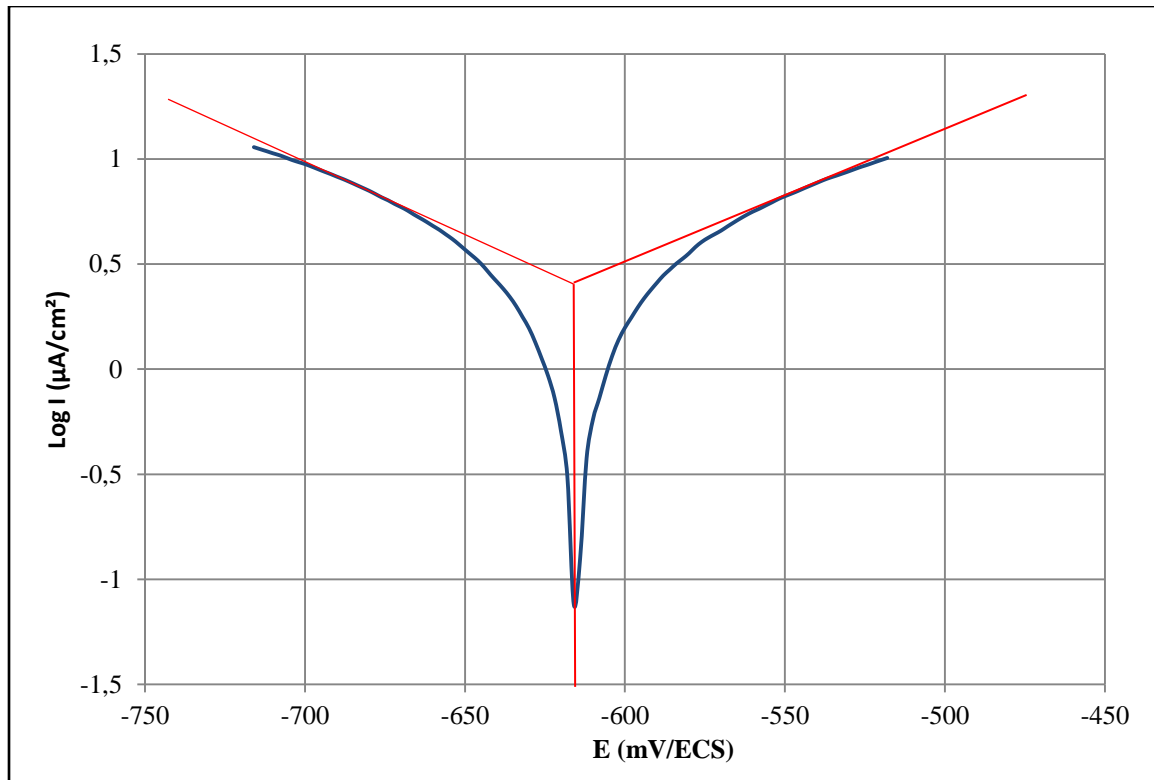


Figure IV.9 Courbe de polarisation potentiodynamique en coordonnées semi-logarithmiques (droites de Tafel) de l'acier A36 dans l'eau de mer.

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de ces courbes sont représentées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 Résultats des essais potentiodynamique dans l'eau de mer

$E_{(i=0)}$ (mV)	i corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{ohm}.\text{cm}^2$)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)
-615.2	21.9491	860.49	256.7

• **Electrolyte utilisé : Eau de douce**

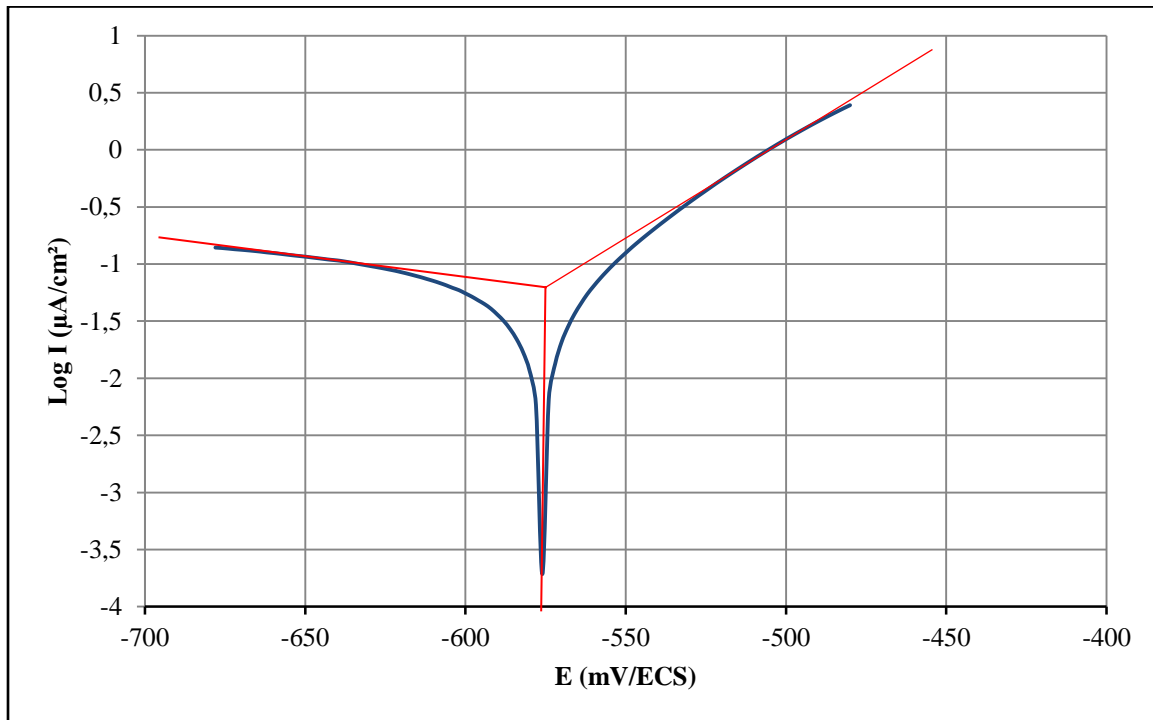


Figure IV.10 Courbe de polarisation potentiodynamique en coordonnées semi-logarithmiques (droites de Tafel) de l'acier A36 dans l'eau douce.

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de ces courbes sont représentées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 Résultats des essais potentiodynamique dans l'eau douce

$E_{(i=0)}$ (mV)	i corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)
-576.0	15.0798	1.27	176.3

• **Electrolyte utilisé : Eau douce + inhibiteur**

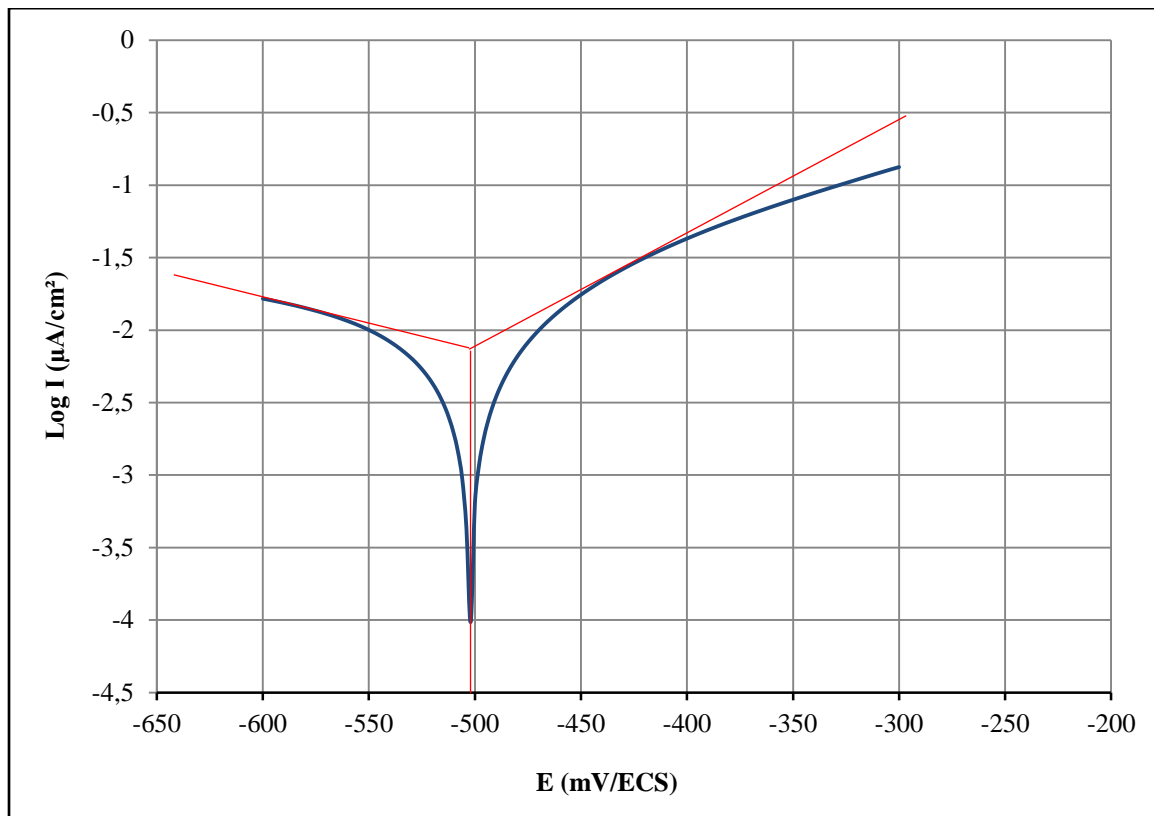


Figure IV.11 Courbe de polarisation potentiodynamique en coordonnées semi-logarithmiques (droites de Tafel) de l'acier A36 dans l'eau douce +inhibiteur.

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de ces courbes sont représentées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 Résultats des essais potentiodynamique dans l'eau douce + inhibiteur

$E_{(i=0)}$ (mV)	i corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{ohm}.\text{cm}^2$)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)
-494.1	4.6644	5.03	54.55

Le taux de corrosion dans l'eau est l'un des critères importants à être considéré par l'étude électrochimique ; en plus des essais de corrosion effectués, dans le milieu de travail réel (eau de mer traitée) en diminuant ainsi la concentration de notre biocides. Il est évident de faire une étude comparative consiste en une exposition du matériau dans d'autres milieux à savoir :

- L'eau de mer (décrite en paragraphe II.3.2 du chapitre III) ;
- L'eau douce : l'analyse d'un échantillon d'eau du robinet a permis d'identifier plus de 94 éléments différents, dont certains sont sous forme de trace. Seules les caractéristiques ayant une influence reconnue sur la corrosion nous intéressent.

Potentiel d'Hydrogène (pH) : 8,0 ;

Gaz dissous : l'oxygène et le gaz carbonique ;

Résistivité : comprise entre 2000 et 5000 Ohms.cm⁻¹.

- Injection d'inhibiteur en phase liquide dans l'eau douce : dans notre essai on a utilisé le phosphate tri-sodique qui est un composé chimique de formule Na₃PO₄. Lors de son utilisation dans l'eau douce, il cause une modification du potentiel de corrosion du métal, en forçant la surface du métal à entrer dans une phase passive. Ce produit est considéré comme inhibiteur inorganique (minéral), il nous a été fourni sous forme liquide de densité de 1,84 g/mol, avec une pureté de 98 %.

D'après les figures (IV.6, IV.7, IV.8), nous observons :

- une nette diminution des courants de corrosion dans l'eau douce et l'eau douce inhibée ;
- un comportement intermédiaire de l'acier dans l'eau de mer ;
- l'absence des ions de chlorure diminue considérablement les vitesses de corrosion ;
- l'inhibiteur employé a facilité la formation d'un film protecteur qui inhibe la dissolution anodique du métal.

II.2.3 Comparaison entre Les courbes de polarisation de l'acier A36 dans les milieux étudiés

La figure IV. 9 regroupe les courbes potentio-dynamique des milieux étudiés à savoir : eau de mer traitée à différents concentrations d'eau de javel, eau de mer, eau douce et eau douce avec inhibiteur.

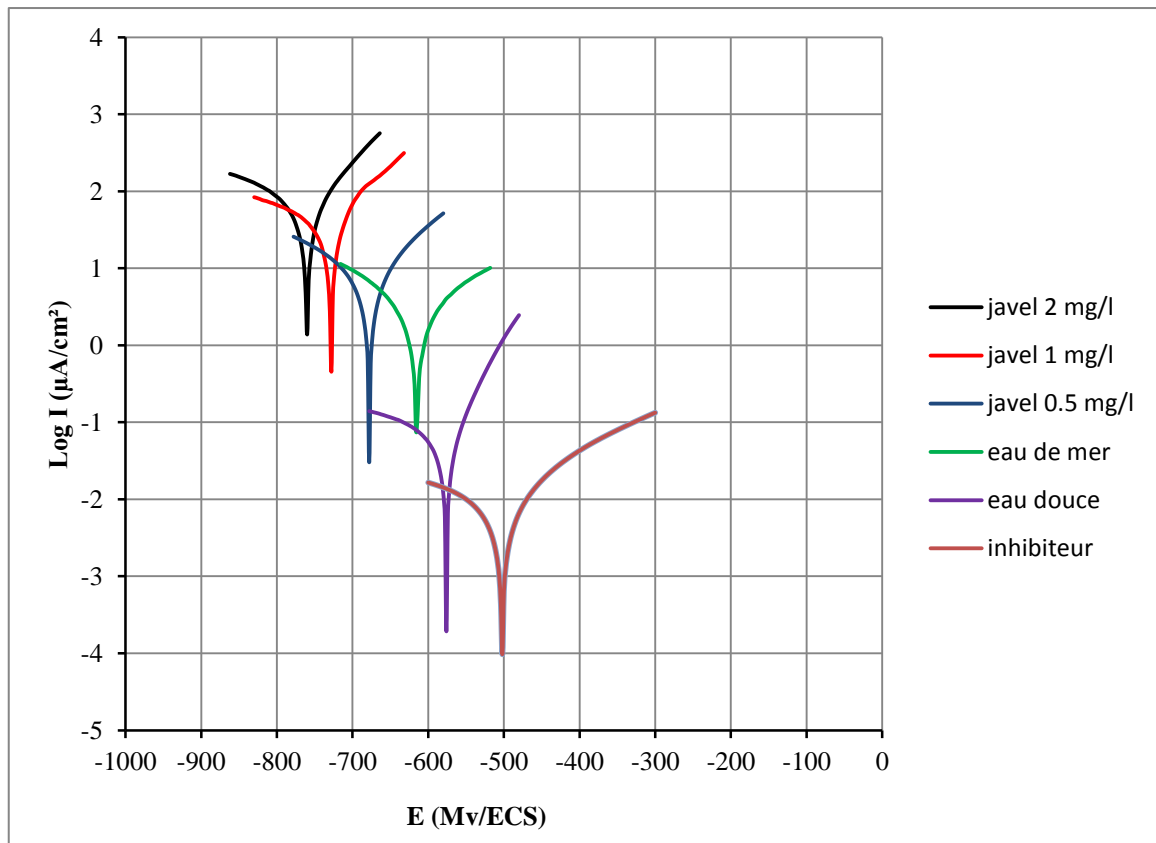


Figure IV.9 Superposition des courbes potentio-dynamique dans différents milieux

D'après la superposition des courbes potentio-dynamiques on remarque ce qui suit:

- Dans un premier temps, l'accent a été mis sur le comportement de l'acier A36, dans son milieu de travail réel (eau de mer + hypochlorite de sodium 2 mg/l). D'une manière générale cet acier a un comportement actif (vitesse de corrosion de l'ordre de 1.08 mm/an); l'essai a montré la nature fortement agressive du milieu contenant une concentration importante en ions chlore.

- Dans un second temps, les courbes de polarisation potentio-dynamique illustrent le déplacement du potentiel de corrosion vers des potentiels plus cathodiques quand la teneur en ions chlorures diminue :

$E_{corr}(\text{eau douce} + \text{inhibiteur}) > E_{corr}(\text{eau douce}) > E_{corr}(\text{eau de mer} + \text{javel})$.

III. Solutions envisagées

Enfin, dans le dernier paragraphe de cette partie, nous proposons quelques recommandations afin d'empêcher ou de retarder la corrosion et la dégradation des bacs de stockage :

• Contrôle des paramètres opératoires

Le contrôle et la maîtrise des paramètres opératoires sont des éléments essentiels pour prévenir les risques de corrosion. En service il s'avère déterminant de mettre en place les instrumentations et régulations, ainsi que des plans d'action correctifs pour éviter des dérives qui pourraient s'avérer catastrophique pour l'intégrité des équipements.

Pour l'utilisation des biocides, l'Hypochlorite de sodium (eau de javel) est un agent oxydant typique, l'augmentation de sa concentration dans l'eau est généralement un facteur d'accroissement des vitesses de corrosion (comme il a été montré par les tests électrochimiques qu'on a fait) ; donc on recommande de diminuer les concentrations des chlore ajoutés jusqu'à une teneur de 0.1 à 0.2 mg/l et pour éliminer les activités biologiques qui pourraient survivre à cette dose on propose d'utiliser les rayonnements UV, à partir de 2500 Å ; il bien connu aussi que les ultrasons détruisent les cellules microbiennes.

✓ Conception des équipements

Une géométrie adaptée des équipements peut permettre d'éviter certaines formes de corrosion, des exemples de mauvaises configurations autorisant des zones de rétention de liquides et conduisant donc à la corrosion, donc on recommande de proscrire les conceptions de prochains équipements pour lesquelles des confinements et des stagnations d'eau chargée en chlore seront impossible. Il est nécessaire aussi d'avoir une estimation de la vitesse de perte d'épaisseur afin de prévoir, lors de la conception une surépaisseur initiale de corrosion permettant en fin de vie de l'équipement, de conserver une épaisseur suffisante pour résister à la dégradation durant le service.

Lorsque le contrôle et la maîtrise des paramètres opératoires ou bien la conception des équipements ne suffisent pas à prévenir efficacement la corrosion, d'autres modes de protection sont envisagés, comme l'emploi des revêtements, l'utilisation d'inhibiteurs ou l'application d'une protection cathodique. Ces modes de protection peuvent être utilisés seuls ou en combinaison, avant la mise en service ou en service des équipements.

✓ Revêtements protecteurs

Un revêtement joue le rôle de barrière physique qu'isole le métal du milieu corrosif et prévient, en théorie, le passage des agents promoteurs de la corrosion (eau, ions, agents

chimiques...). Le choix des matériaux constitutifs des revêtements et de la qualité de l'application jouent un rôle essentiel dans la réussite de ce type de protection.

✓ **Inhibiteurs de corrosion**

Ajoutés au milieu corrosif en faible quantité, les inhibiteurs de corrosion sont surtout employés en milieu neutre pour former ou faciliter la formation d'un film qui inhibe la dissolution anodique du métal. Ces inhibiteurs doivent être injectés avec des concentrations précises car, si cela n'est pas le cas, ils peuvent accélérer la dissolution anodique. D'après les résultats qu'on a obtenus on recommande fortement de substituer l'eau de mer traitée qui sert à refroidir le bac par l'eau douce inhibée ; aussi on peut l'employer comme un agent de rinçage après les tests mensuels des réseaux anti-incendie.

✓ **Utilisation de la protection cathodique**

Ce mode de protection pourrait avoir un impact sur le développement des vitesses de corrosion. Deux techniques sont envisageables ; dans la première, la structure métallique est protégée électriquement par des anodes galvaniques qui sont constituées d'un alliage de métal moins noble que celui à protéger (généralement le magnésium, le zinc et l'aluminium). Dans la seconde technique, un courant externe est appliqué afin d'annihiler le courant de corrosion, le courant appliqué peut être produit par un générateur de courant continu et délivré au travers une anode plus ou moins consommable (acier de rebut, ferrosilicium, graphite) ou inertes (titane platiné, titane revêtu d'oxydes métallique mixtes dites Ti/MMO).

✓ **Stratégie d'inspection, de maintenance et de surveillance**

L'intégrité de chaque bac de stockage doit être garantie par la mise en œuvre d'un plan d'inspection adapté et basé sur des moyens de contrôle fiables et éprouvés. Chaque stockage présente des conditions particulières à prendre en compte lors de l'établissement d'un plan d'inspection.

La conception et l'historique du réservoir en exploitation doivent être examinés au cours de l'élaboration de la stratégie d'inspection et de maintenance. Il est également important de connaître et de prendre en compte les conditions locales, par exemple conditions atmosphériques, service du réservoir (continu, par batch), qui peuvent influencer le programme d'inspection et de maintenance. Il est aussi important que des données fiables soient utilisées pour l'évaluation et essentiel que les personnels impliqués dans l'élaboration du plan d'inspection aient les connaissances requises et une expérience suffisante.

Des exemples des rapports d'inspections sont disponibles dans l'annexe.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le terme “ agressivité ” est souvent employé pour définir l’action destructive du milieu environnant sur un matériau ; on peut considérer que tous les facteurs provoquant ou conditionnant cette action de dégradation, sont des paramètres définissant l’agressivité du milieu.

L’exposition des bacs de stockage du GNL à l’eau de mer traitée avec l’hypochlorite de sodium, est à l’origine des dégradations des parois externes de ces bacs, de plus chaque zone de ces parois subit sa propre dégradation. Ces réservoirs sont indispensables au fonctionnement des usines où ils sont installés ; les coûts de vidange de ces réservoirs et les coûts liés à la non disponibilité sont extrêmement élevés et provoquant souvent un arrêt de production.

L’objectif de ce travail est d’optimiser les conditions opératoires utilisées dans les circuits d’anti-incendie, qui pouvant ainsi prolonger de manière importante la durée de vie des bacs de stockage ; pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales. Ce travail a d’abord présenté une caractérisation microstructurale de l’acier A36, puis les mesures de micro-dureté. Les essais électrochimiques nous ont permis d’étudier l’influence des milieux en différentes concentrations des agents corrosifs sur le comportement électrochimique de notre matériau.

Les résultats obtenus ont montré que la nature et la concentration de l’électrolyte ont un rôle primordial dans la corrosion des réservoirs, la présence dans l’eau de sels dissous constitués de chlorures diminue considérablement la résistance à la corrosion des aciers.

Perspectives

Très souvent, le choix définitif d’une protection n’est pas seulement d’ordre technique ; l’aspect économique est généralement primordial. La présente étude s’inscrit dans cette optique puisqu’elle vise à améliorer les propriétés des matériaux vis-à-vis de la corrosion par optimisation des conditions opératoires. Si cette approche ne permet pas d’assurer l’intégrité globale de l’équipement, ou bien elle conduit à un coût d’investissement trop élevé, une protection par l’application d’un revêtement (inorganique ou organique) ou par injection dans le milieu corrosif de formulations chimiques inhibant la corrosion ou par l’application d’une protection cathodique (voire anodique pour un nombre limité d’applications) est recherchée.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. **J.J.LAMOUREUX**. “ *Précis de corrosion* ”. (pp 11, 14, 44). Édition Groupe ABBDL. Québec (1980).
- [2]. **Comité des techniciens**. “ *Manuel des traitements des eaux d’injection* ”. Édition TECHNIP. Paris (1973).
- [3]. **D.LANDOLT**. “ *Traité des matériaux vol 12 : Corrosion et chimie de surface des métaux* ”. (pp. 1-2, 9, 112, 116, 119-122, 132, 500-502). Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [4]. **J.BENARD, A.MICHEL, J.PHILIBERT & J.TALBOT**. “ *Métallurgie générale* ”. (pp. 351, 354, 355, 360-361). Édition MASSON. Paris (1984).
- [5]. **M.DIDOUCHE & Z.OURAGHI**. “ *Etude comparative entre 5 nuances d’acier au carbone en présence d’un inhibiteur de corrosion dans un milieu corrosif par différentes méthodes électrochimiques* ”. Mémoire de fin d’études. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. Alger (2006).
- [6]. **P.SARRAZIN, A.GALERIE & J.FOULETIER**. “ *Les mécanismes de la corrosion sèche* ”. (page X). Édition EDP Sciences. Les Ulis Cedex A, France (2000).
- [7]. **M.DUPEUX**. “ *Aide-mémoire science des matériaux* ”. (page151). Édition DUNOD. Paris (2004).
- [8]. **M.MAREC** “ *Conception, construction et exploitation des réseaux de transport de gaz naturel. Corrosion et protection cathodique* ”. (pp 6, 10, 18). Association technique de l’industrie du gaz de France. AG (1996).
- [9]. **J.L.CROLET & G.BÉRANGER**. “ *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages* ”. Techniques de l’Ingénieur, traité Matériaux métalliques. M150 (1998).
- [10]. **B.TRÉMILLON & G.DURAND**. “ *Électrochimie : lois régissant les processus* ”. Techniques de l’Ingénieur, traité Génie des procédés. J 1 604 (2000).
- [11]. **Commission Française pour l’étude de la corrosion des canalisations souterraines**. “ *Les canalisations d’eau et de gaz* ”. Édition Technique et documentation Lavoisier (1987).
- [12]. **R.ROSSET**. “ *Conduction, Processus faradiques et non faradique* ”. Techniques de l’Ingénieur, traité Génie des procédés. J 1 802 (1984).

- [13]. **N.KERDALI**. “ *Influence des paramètres d’élaboration sur le comportement électrochimique d’un acier inoxydable projeté thermiquement*”. Mémoire de Magister. École Nationale Polytechnique d’Alger (2008).
- [14]. **J.J.RAMEAU**. “ *Introduction à la corrosion électrochimique et à sa prévention*”. (page 6). Canevas pour l’enseignement. CEFRACOR (2001).
- [15]. **Corrosion industrielle-contrôle et prévention**. “ *Corrosion rencontrée dans l’industrie* ”. (page 8). ENSPM Formation industrie. IFP training (2007).
- [16]. **A.J.BARD & L.R.FAULKNER**. “ *Electrochimie : Principes, méthodes et applications* ”. (pp 122-123). Édition MASSON. Paris (1983).
- [17]. **J.BESSON & J.GUITTON**. “ *Manipulations d’électrochimie*”. (page 124). Édition MASSON et CIE. (1972).
- [18]. **B.RAI**. “ *Application de la technique d’impédance à l’étude de comportement électrochimique d’un revêtement en acier inoxydable* ”. Mémoire de magister. École Nationale Polytechnique d’Alger (2007).
- [19]. **Formation Industrie**. “ *Corrosion et protection* ”. (pp 47, 53, 57). IAP-CU; Ecole de Skikda
- [20]. **J.LECONTE**. “ *Tuyauteries Protection contre la corrosion* ”. Techniques de l’Ingénieur, traité Génie mécanique. A830 (1981).
- [21]. **W.D. CALLISTER, Jr.** “ *Science et génie des matériaux* ”. 5ème édition (pp 514-515, 519-520). Édition DUNOD. Bibliothèque nationale du Québec (2001).
- [22]. **F. DABOSI, G. BERANGER & B. BAROUX**. “*Corrosion localisée*”. (pp 6, 321). Les éditions de physique. Les Ulis Cedex A, France (1944).
- [23]. **Source internet**: <http://events.nace.org/library/corrosion/aircraft/galvexam1.asp>.
- [24]. **P.PRAYER**. “ *Gaz naturel liquéfié : généralités* ”. (page 3). Édition TRAN. (1998).
- [25]. **P.PETIT**. “ *Liquéfaction du gaz naturel* ”. Techniques de l’Ingénieur, traité Génie des procédés. j3601 (1996).
- [26]. **Manuel opératoire**. “ *Stockage et chargement GNL Unité 80 P* ”. (pp. 11,12, 16).SOFREGAZ. France (1995).

- [27]. L'Union des Industries Chimiques. “ *Guide d’inspection et de maintenance des réservoirs aériens cylindriques verticaux* ”. (pp 8, 11). EDF (2011).
- [28]. M.FLESCHE. “ *Gaz naturel liquéfié : Procédés et Technologie* ”. (pp. 55, 56). Édition TRAN. (1992).
- [29]. R.CHAMAYOU. “ *Réservoirs métalliques : stockage des liquides à température contrôlée* ”. Techniques de l’Ingénieur, traité Génie mécanique. BM 6 592 (1997).
- [30]. J.P.BAÏLON & J.M.DORLOT. “ *Des matériaux* ”. 3ème édition, (page 36). École polytechnique Montréal. Canada (2000).
- [31]. J.LECONTE. “ *Tuyauteries : Protection contre la corrosion* ”. Techniques de l’Ingénieur, traité Génie mécanique. A 830 (1981).
- [32]. F.ROPITAL. “ *Corrosion des matériaux dans l’industrie pétrolière*”. Techniques de l’Ingénieur, traité Matériaux métallique. COR 750 (2010).
- [33]. J.BARRALIS & G.MAEDER. “ *Précis de métallurgie* ”. (pp. 48, 49, 144). Édition NATHAN. Paris (1990).
- [34]. H.HACHEMI. “ *Etude de l’influence du milieu sur le comportement électrochimique de l’acier inoxydable AISI 316L*”. Mémoire de fin d’études. École Nationale Polytechnique d’Alger (2009).

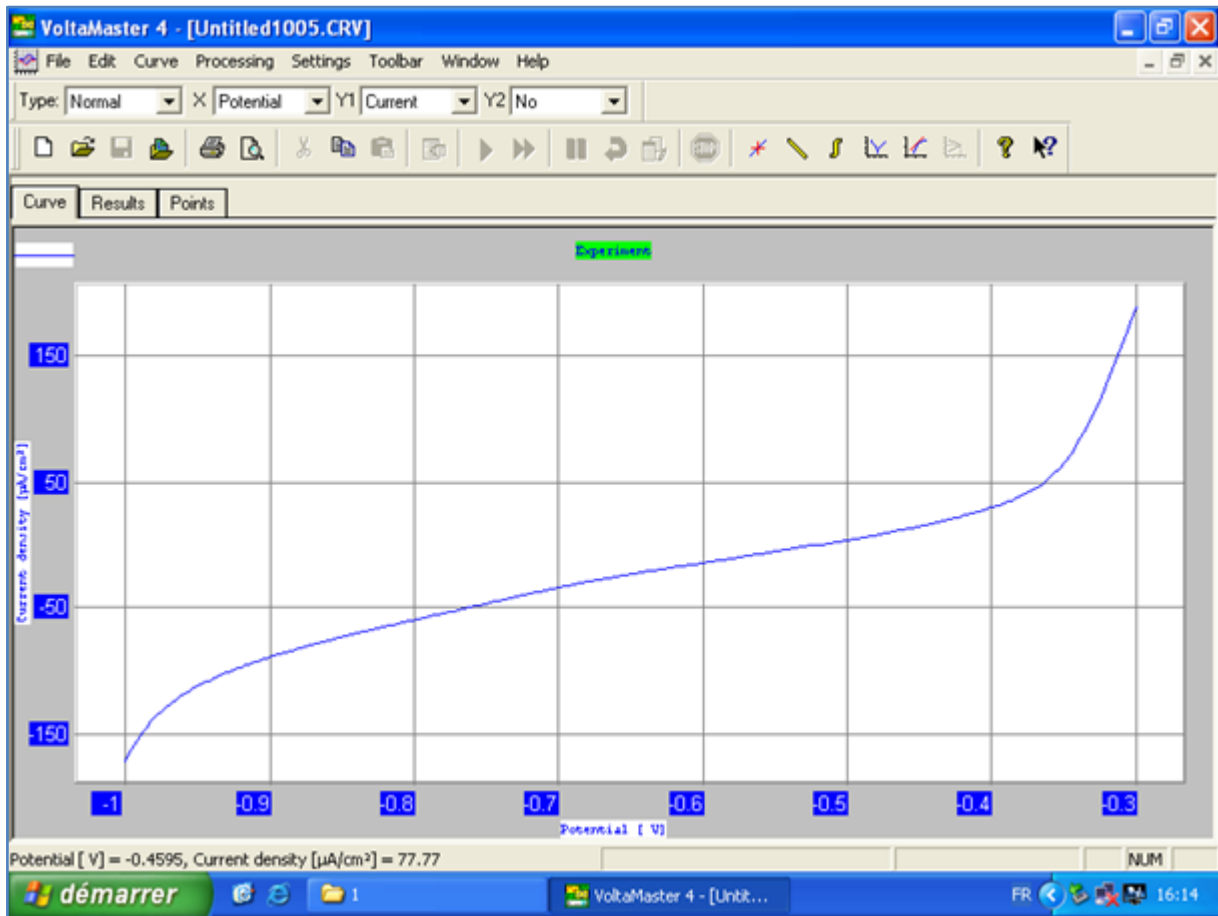
ANNEXES

1.

Tableau regroupant les résultats des essais potention-dynamique dans les milieux étudiés

Milieu	E (i=0) mV	i corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Rp (ohm.cm^2)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)
Eau de mer + javel 2g/l	-760.3	92.5	243.29	1081
Eau de mer + javel 1g/l	-728.4	63.8205	404.26	746.4
Eau de mer + javel 0.5g/l	-677.9	36.7578	660.59	429.9
Eau de mer	-615.2	21.9491	860.49	256.7
Eau douce	-576.0	15.0798	1.27	176.3
Eau douce + inhibiteur	-494.1	4.6644	5.03	54.55

2.



Courbe de polarisation $i=f(E)$ prise lors d'un essai électrochimique par le logiciel voltmaster 4

3.

Exemple de fiche de visite annuelle

REPERE DU RESERVOIR :	Localisation :	N° Fiche :
Type de réservoir :		
Visité par :	Date :	Signature :
Validé par :	Date :	Signature :

Vérification	Constatations	Plan d'action	
		O	N
Assise			
Absence de signes de fuites entre l'assise et le fond			
Robe			
Absence de signes de fuites sur la robe			
Mises à la terre connectées			
Absence de fuite au niveau des piquages			
Absence de fuite sur tuyauteries et robinetterie au niveau des brides, autour des boulons et aux presse-étoupe			
Tôles de calorifuge correctement fixées et liaison robe- toit étanche			
Moyens d'accès			
Absence de détérioration aux supports d'accessoire			
Absence de corrosion entre les supports de la passerelle et le toit			
Absence de corrosion/dégradation entre les supports de l'échelle à crinoline et la robe			
Toit			
Absence de déformation/retenu d'eau sur tôles de toit			
Tôles de calorifuge correctement fixées			
Absence de fuite au niveau des piquages			
Absence de fuite sur tuyauteries et robinetterie au niveau des brides, autour des boulons et aux presse-étoupe			
Absence de détérioration aux supports d'accessoires			
Equipements de sécurité			
Soupapes recensées et suivies			
Absence de fuites des couronnes d'arrosage et des moyens de protection incendie pouvant provoquer des corrosions sur le réservoir			
Détections de niveaux hauts, très hauts et dispositif de limitation d'emplissage recensés et suivis			

4. Fiche de visite externe détaillée

L'inspection externe détaillée reprend les actions prévues au plan d'inspection des réservoirs. Elle est réalisée au minimum une fois tous les 5 ans et se substitue à la visite externe annuelle l'année où elle est effectuée.

Repère du réservoir :	Localisation :	N° fiche :
Type de réservoir :	Produit :	
Date de la dernière inspection externe détaillée :		
Date de la dernière visite externe en service :		
Visité par :	Date :	Signature :
Validé par :	Date :	Signature :

Vérification	Applicabilité	constatation	Actions	
	OUI/NON		O	N
Robe externe				
Etat de la robe externe (1)				
Etat des piquages (2)				
Etat du revêtement (3)				
Absence de points froids (givre) (4)				
Toit				
Etat du revêtement (contrôle visuel) (3)				
Etat du frigorigéne, absence de points froids (4)				
Etat du toit (corrosion, déformation créant des retenues d'eau) (5)				
Etat des piquages (2)				
Balayage				
Vérification du suivi du fonctionnement du balayage azote inter-paroi				
Suivi du contrôle régulier de la recherche de gaz stocké dans le gaz de balayage inter paroi. En cas d'augmentation de la teneur en gaz ou de mesure impossible à effectuer, réaliser des contrôles de température par thermographie ou effectuer des recherches de présence de givre à fréquence trimestrielle (6)				
Isolation thermique				
Contrôle du niveau de l'isolant (7)				
Vérification de l'efficacité de l'isolant thermique du réservoir, des tuyauteries et accessoires (visuel, thermographie infrarouge) (8)				

(1) se reporter au code de construction d'origine. À défaut, établir une note de calcul spécifique suivant un code approprié.

(2) se reporter au guide d'inspection et de maintenance des réservoirs aériens cylindriques.

(3) se reporter au dossier de construction d'origine

(4) une thermographie doit être immédiatement réalisée afin de compléter l'analyse. Faire vérifier par l'exploitant l'ensemble des paramètres d'exploitation (pression, débits, températures,...)

(5) remise en état dans les 2 mois pour éliminer les retenues d'eau et infiltrations possibles.

(6) dans le cas d'augmentation du débit de fuite et/ou présence de givre anormale sur la paroi extérieure, après analyse, l'ouverture du réservoir pour inspection interne doit être envisagée dans un délai inférieur à un an.

(7) appoint d'isolant dans les 2 mois

(8) les dégradations notables de l'isolant du réservoir qui peuvent créer un risque après analyse, doivent faire l'objet d'une remise en état dans l'année qui suit le constat. La thermographie peut être un élément permettant de compléter l'analyse.

SCHÉMA DE SITUATION DES RÉSERVOIRS TK 102, 103, 104

