

République algérienne démocratique et populaire
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DÉPARTEMENT DE METALLURGIE

Mémoire de Fin d'Etude

Etude d'un problème d'endommagement de la tuyauterie interne d'un échangeur de chaleur cryogénique au niveau du complexe de liquéfaction de gaz naturel GL1/Z d'Arzew

Proposé et encadré par :

Pr. M.E.DJEGHLAL

Mlle. H. HACHEMI

Présenté par :

Mlle. ZAGAOUI Selma

Promotion 2014

« *Un voyage de mille lieux commence toujours par un premier pas* »

Extrait du *Tao Te King*, Lao Tseu, Sage chinois, milieu du VI^{ème} siècle avant JC.

ملخص

الأنايب من الألمنيوم 3003 و 5083 التي تشكل المعدنية السبائك من اثنين دراسة هو العمل هذا من الهدف اعتمدنا دراسة المعادن الكمية من الضوء والمجهر الإلكتروني واختبار الصلابة والصلابة الداخلية لمبادلات الجزئية. بعد المعالجة الإحصائية للبيانات المختلفة المعدة غرا فيا، استطعنا استخراج استنتاجات بشأن أسباب تدهور العينات لدينا، وذلك أساسا عن طريق التآكل تحت تأثير الشوائب المتبقية في سائل التغذية. في نهاية هذا العمل، وصلنا إلى اقتراح حلول للمشاكل كتدابير وقائية

الكلمات الرئيسية: المبادلات الحرارية المبردة، وسبائك الألمونيوم، المعد غرا فيا دراسة المعادن الكمية، والصلابة، إحصاء تأليب التآكل.

Résumé

Le but de ce travail est la caractérisation métallurgique de deux alliages d'aluminium 3003 et 5083 constituant la tuyauterie interne d'un échangeur de chaleur cryogénique afin de contribuer à la compréhension du phénomène d'endommagement de ces tuyauteries et de proposer des solutions éventuelles. Nous avons adopté la métallographie quantitative par microscopie optique et électronique, ainsi que des essais de dureté et microdureté. Après traitements statistiques des différentes données, nous avons tiré des conclusions relatives aux causes de dégradation de nos échantillons, essentiellement par corrosion par piqûration sous l'effet des impuretés résiduelles dans le fluide d'alimentation. Au terme de ce travail, nous sommes arrivés à proposer des mesures préventives comme solutions aux problèmes.

Mots clés : échangeur de chaleur cryogénique, alliage d'aluminium, métallographie quantitative, dureté, piqûres de corrosion, statistique.

Abstract

The aim of this work is the characterization of two aluminum alloys 3003 and 5083 constituting the internal piping of a cryogenic heat exchanger in order to contribute to the understanding of the phenomenon of damage and to propose possible solutions. We adopted quantitative metallographic using optical and electronic microscopy and hardness and microhardness testing. After statistical processing of various data, we drew conclusions on the causes of degradation of our samples, mainly by pitting corrosion under the effect of residual impurities in the feed fluid. At the end of this work, we came to propose preventive measures as solutions to the problems.

Keywords: Cryogenic Heat Exchangers, aluminum alloy, quantitative metallographic, hardness, pitting corrosion, statistic.

Remerciement

Avant toute chose, je tiens à exprimer ma gratitude à mon promoteur Mr. DJEGHLAL Mohamed El-Amine pour qui il 'a accepté de m'encadrer et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail pour l'accomplir parfaitement. En outre je d' désire souligner leur patience à mon égard ainsi que la pédagogie qu'il a d'employé pour me soutenir jusqu'à aujourd'hui.

Je tiens également à remercier à l'ensemble des membres du jury, pour avoir accepté d'évaluer ce travail :

Mr. ABADLI Kamel, qui m'a fait honneur d'accepter de présider le jury ; et pour sa participation active au projet à travers les discussions de travail que nous avons pu avoir.

Mr. KASSER Abd El-Majid et Mr. BOUABDALLAH Mabrouk qui ont accepté d'être le jury de mon travail.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à ma Co-promotrice et ma chère sœur Mlle. HACHEMI Hania pour ses efforts et pour ses conseils et ses appuis pratiques.

Mes remerciements vont également aux membres du personnel de GNLI/Z pour leur accueil et leur soutien quotidien. Je remercie particulièrement Mlle : MASSLI Amina et Mlle AZOUZ Fatima.

Après toutes ces années d'étude J'adresse également un remerciement sincère à tous mes enseignants de département métallurgie à l'école nationale polytechnique et je n'oublie pas à remercier mes enseignants de département mécanique.

Je tiens à remercier chaleureusement toute ma famille particulièrement mes parents et ma chère grand-mère.

Mes remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin : mes amis spécialement : Walid, khawla, Imene, et je n'oublie pas de remercier mes camarades de groupe.

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Compositions du GNL à Commercialisés.....	3
Tableau I.2 : Conditions de Stockage du GNL.....	3
Tableau I.3 :Composition du <i>MCR</i>	7

Chapitre II

Tableau II.1 :les propriétés physiques des alliages d'aluminium des séries 3000 et 5000.....	12
Tableau II.2 : Désignation des alliages d'Aluminium	12
Tableau II.3 : Influence du Manganèse sur les caractéristiques mécaniques.....	17

Chapitre III

Tableau III.1 :Caractéristiques de l'échangeur E-520 installé au complexe GL1Z.....	33
--	----

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Composition chimique de tube de nuance 3003	45
Tableau IV.2 :Caractéristiques mécaniques des tubes de nuance Al 3003	45
Tableau IV.3 : Composition chimique de la tubulure d'alliage Al 5083	46
Tableau IV.4 : Caractéristiques physiques des tubulures d'alliage Al 5083.....	46
Tableau IV.5 :Conditions de service des tubes de l'échangeur principal E-520	47
Tableau IV.6 :Paramètres de mesure par analyse d'images	51

Chapitre V

Tableau V. 1 : Résultats de l'essai de dureté Vickers selon la face transversale du 3003.....	59
Tableau V. 2 : Résultats de l'essai de dureté Vickers selon la face transversale du 3003.....	60
Tableau V. 3 : Résultats de l'essai de dureté Vickers selon la face transversale du 5083.....	61

Tableau V. 4 : Résultats de l'essai de dureté Vickers selon la face longitudinal du 5083.....	62
Tableau V. 5 : Valeurs individuelles de micro-dureté HV de l'alliage 3003 face transversale.....	63
Tableau V. 6 : Valeurs individuelles de micro-dureté HV de l'alliage 3003 face transversale....	64
Tableau V. 7 :Résultats du calcul statistique pour l'alliage 3003Face longitudinale.....	65
Tableau V.8 :Résultats du calcul statistique pour l'alliage 3003Face transversale.....	66
Tableau V. 9 :Résultats du calcul de Gumbel pour l'alliage 3003.....	69
Tableau V. 10 :Résultats du calcul statistique pour l'alliage 5083Face longitudinale.....	70
Tableau V. 11 :Résultats du calcul statistique pour l'alliage 5083Face transversale.....	71
Tableau V. 12 :Résultats du calcul de Gumbel pour l'alliage 5083.....	73

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 :Diagramme De Liquéfaction Du Gaz Naturel.....	8
Figure I.2 :Stockage et expédition de GNL.....	9

Chapitre II

Figure II.1 : Principales familles d'alliage d'Aluminium	13
Figure II.2 :Diagramme des phases du système Aluminium-Magnésium	14
Figure II.3 : Influence de la teneur en magnésium sur les caractéristiques mécaniques de l'aluminium-magnésium.....	16
Figure II.4 : Diagramme d'équilibre des phases du système aluminium-manganèse	17
Figure II.5 :Corrosion à travers la couche passive d'un alliage d'Aluminium	23
Figure II.6 :Propagation auto catalytique des piqûres	25

Chapitre III

Figure III.1 : Schéma simplifié de l'échangeur bobiné.....	28
Figure III.2 :Diagramme schématique de l'échangeur principal.....	30

Chapitre IV

Figure IV.1 :Tubes bouchonnés dans l'intervention de l'APCI	39
Figure IV.2 :Tubes bouchonnés de 1978 à 2013 pour chaque train	40
Figure IV.3 : Pourcentage de la surface réduite en 1978 jusqu'à 2013 pour chaque train	40
Figure IV.4 :Interventions irrégulières totales de l'APCI par train	41
Figure IV.5 :Ouvertures des échangeurs bobinés de GL1Z pendant chaque intervention irrégulière par l'APCI	42
Figure IV.6 :Teneur de mercure dans le gaz naturel de GL1Z	42
Figure IV.7 :Teneur du CO ₂ contenue dans la charge de GL1Z du mois d'Aout	43
Figure IV.8 :Tube en Al 3003	48
Figure IV.9 : tube en Al 5083	48
Figure IV.10 :Instrument de découpage des tubes d'aluminium.....	48
Figure IV.11 : Résumé des différentes étapes de mesure par analyse d'images	50
Figure IV.12 :Traitement d'images pour repérer les piqûres	51
Figure IV.13 :Dimensions de piqûres calculées par analyse d'images	52
Figure IV.14 :Illustration des étapes de la méthode de Gumbel avec comme méthode d'estimation des paramètres la régression linéaire	54
Figure IV.15 : Pénétrateur de type Vickers et géométrie de l'empreinte	55
Figure IV.16 : Machine de microdureté utilisée dans notre étude.....	56

Chapitre V

Figure V.1 : Etat de la face interne du tube en alliage 3003.....	56
Figure V.2 : Etat de la face interne du tube en alliage 5083.....	56
Figure V.3 : Structure de la coupe transversale de l'alliage 3003.....	57
Figure V.4 : Structure de coupe longitudinale de l'alliage 3003.....	57
Figure V.5 : Structure de la coupe longitudinale d'alliage 5083 au grossissement 100.....	58
Figure V.6 : Structure de la coupe transversale de l'alliage 5083.....	58
Figure V.7 la variation de dureté de l'extérieure à l'intérieure de tube pour l'alliage 300.....	59
Figure V. 8 : Valeurs de dureté de la face longitudinale pour 3 échantillons d'alliage 3003.....	60
Figure V.9 : Variation de dureté HV de l'extérieur à l'intérieur du tube pour l'alliage 5083.....	61
Figure V. 10 : Valeurs de dureté de la face longitudinale pour 3 échantillons d'alliage 5083.....	62
Figure V.11 - Filiation à partir de la surface extérieure.....	63
Figure V.12 - Filiation à partir de la surface extérieure.....	64
Figure V.14 : Distribution du diamètre de piqûration pour l'alliage 3003.....	65
Figure V.15 : Distribution de la surface profondeur de piqûration pour l'alliage 3003.....	67
Figure V.16 : Distribution de la profondeur de piqûration pour l'alliage 3003.....	67
Figure V.17 : Répartition spatiale des centres de masse des piqûres et choix aléatoire de m blocs parmi n	68
Figure IV.18 Diagramme de <i>Gumbel</i> de l'analyse de résultat de piqûration pour l'alliage 3003.....	70
Figure V.20 : Histogramme de distribution de la surface de profondeur.....	71
Figure V.21 : Histogramme de distribution de profondeur.....	71
Figure V.22 : Répartition spatiale des centres de masse des piqûres et choix aléatoire de $m=6$ blocs parmi $n=42$ blocs.....	72
Figure IV.23 Diagramme de <i>Gumbel</i> de l'analyse de résultat de piqûration pour l'alliage 5083.....	73
Figure IV.24 Propagation des piqûres dans l'aluminium en milieux atmosphériques.....	74
Figure V.25 : Spectre d'analyse X globale de l'échantillon 5083.....	75
Figure V.25 : Spectre d'analyse X globale de l'échantillon 3003.....	75
Figure V.27 : Résultats de la microanalyse X dans la matrice de l'échantillon 5083.....	76
Figure V.28 : Résultats de la microanalyse X dans une particule de l'échantillon 5083.....	77
Figure V.29 : Résultats de la microanalyse X dans la matrice de l'échantillon 3003.....	78
Figure V.30 : Résultats de la microanalyse X dans une particule de l'échantillon 3003.....	79

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I :Présentation du complexe et procédés deliquéfaction

Introduction	2
I.1. HISTORIQUE SUR LE COMPLEXE GL1/Z	2
I.2.FONCTION DU COMPLEXE GL1/Z	2
I.3. DESCRIPTION DU PROCEDE DE GL1/Z	2
I.4. Description générale du procédé de GL1Z	3
I.4.1. Section du traitement du gaz	4
I.4.1.1. Décarbonatation	4
I.4.1.2. Déshydratation	5
I.4.1.3. Démercurisation	5
I.4.2. Section de séparation et de liquéfaction	6
I.4.2.1. Séparation	6
I.4.2.2. Système de régénération MCR	7
I.4.2.3. Section de fractionnement	7
I.4.2.4. Stockage et expédition de GNL	10

Chapitre II :Caractéristiques métallurgiques des alliages d'aluminium 3003 et 5083

II. 1. Généralités sur les alliages d'aluminium	10
II. 2. Constitutions des alliages d'aluminium	10
II. 2.1. Eléments d'alliage	11
II.2.2. Impuretés.....	11
II.3. Familles d'alliages d'aluminium	12
II.4. Influence des principaux éléments d'alliage	14
II.4.1. Influence du magnésium	14
II.4.2. Influence du manganèse	16
II.4.3 Influence des éléments minoritaires	18
II.5. Principales caractéristiques des alliages d'aluminiumdes familles 3XXX et 5XXX	20
II.5.1.Caractéristiques de la famille 3XXX	20
II.5.2.Caractéristiques de la famille 5XXX	20
II.6. Durcissement de l'aluminium par déformation	22
II.7. Corrosion des alliages d'Aluminium	22
II.7.1. Corrosion humide de l'Aluminium	23
II.7.2. Corrosion atmosphérique de l'aluminium	23
II.7.3. Corrosion par piqûres	25

Chapitre III :Diagnostic des problèmes d'endommagement des tuyauteries de l'échangeur E-520

Introduction	27
Préoccupation	27
III.1. Echangeurs cryogéniques bobinés	27
III.2. Echangeur de chaleurcryogénique E-520	28
III.2.1. Détails du type de construction	31
III.2.2. Considérations relatives au Procédé et à la Conception Thermique	31
III.3. Exploitation des échangeurs cryogéniques	32
III.3.1. Echangeurs bobinés.....	32
III.3.2.Travaux de réparations effectuées.....	33

Chapitre IV : Matériaux et méthodes de caractérisations

Introduction	35
IV.1. Diagnostique des problèmes d'exploitation des échangeurs cryogéniques	35
IV.1.1. Principaux problèmes rencontrés	35
IV.1.2. Causes probables de l'endommagement	38
IV.1.3. Etude des cas	38
IV.1.4. Conséquences des anomalies	44
IV.2. Présentation des matériaux étudiés	45
IV.2.1. Composition chimique et caractéristiques mécaniques de la nuance 3003	45
IV.2.2. Composition chimique et caractéristiques mécaniques de la nuance 5083	46
IV.2.3. Conditions de service	47
IV.2.4. Prélèvement et découpage des échantillons	47
IV.3. Etude métallographique	49
IV.3.1. Préparation métallographique	49
IV.3.2. Observation au microscope optique	49
IV.3.3. Traitement et analyse d'images numériques	50
IV.4. Etude statistique des données sur la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium 3003 et 5083	53
IV. 5. Caractérisation mécanique des alliages 3003 et 5083	54
IV.5.1. Essai de Dureté Vickers	54
IV.5.2. Essai de micro-dureté HV	55
V. 1. Etat de surface initial des tubes	56
V. 2. Résultats de l'observation sans attaque de l'alliage 3003	57
V.3. Résultats de l'observation sans attaque de l'alliage 5083.....	58
V. 4. Résultats des essais mécaniques de dureté.....	59
V. 5. Résultat de l'étude statistique sur la corrosion par piqûre pour l'alliage 3003	65
V. 5. Résultat de l'étude statistique sur la corrosion par piqûre pour l'alliage 3003	70
V .6 . Résultats de l'analyse EDS globale.....	75
V.7. Résultats de microanalyse X par MEB/EDS	76

Conclusion et perspectives.....81

Bibliographie

Annexe



Introduction générale

Les unités de liquéfaction du gaz naturel, apparus dans la première fois en Algérie à échelle mondiale, c'était GLIZ, en 1964, avec le procédé cascade classique : c'est le refroidissement successif du gaz naturel jusqu'à la température de -162°C avec l'utilisation de plusieurs réfrigérants C_3 , éthylène, C_1 par la société française. Ceci est conçu pour traiter et liquéfier le gaz naturel afin de réduire son volume de 600 fois moins pour faciliter son transport [14].

En 1966, ils ont adopté un nouveau procédé pour exploiter ses ressources naturelles, qui est celui de la cascade incorporé : pré-refroidissement avec le propane et refroidissement final avec le MCR. Le fournisseur APCI avait construit pour la première fois des échangeurs cryogéniques de type MCHE (Main Cryogenic Heat Exchanger), Les échangeurs bobinés de GLIZ sont anciens, à deux faisceaux chaud et froid, ont été parmi les premiers équipements installés lors de la construction du GLIZ, qui ont répondu à leurs besoins à savoir l'amélioration des performances du cycle de liquéfaction GN [13].

En 1976, l'Algérie avait aussi signé un contrat de construction d'une unité de liquéfaction GLIZ avec le même constructeur APCI. Jusqu'à ce jour, ces échangeurs cryogéniques ne sont pas encore remplacés. Ils sont exploités sur une durée de 35 ans de service. Pendant ces dernières années, ces échangeurs posent des problèmes de maintenance et leurs performances sont réduites, ce qui affecte la capacité de production générale à cause de la perturbation de façon continue du train qui s'avère très coûteuse (2 millions \$ pour un arrêt d'une journée) et le coût de maintenance élevé suite à la mobilisation du personnel spécialisé du fournisseur de ces équipement (700,000 \$ pour chaque intervention irrégulière). A cet effet, nous avons établi un diagnostic complet sur l'exploitation de ces échangeurs cryogéniques, précisément l'échangeur E-520 implantés dans le train 500 et on a proposé des solutions adéquates.

Après un travail pendant un stage de deux mois qui consistait à connaître le processus de liquéfaction du GLIZ; et étudier les échangeurs cryogéniques bobinés; puis établir un diagnostic des problèmes d'exploitations de ces échangeurs cryogéniques; on a fait une caractérisation métallurgique sur ce phénomène d'endommagement des tuyauteries internes de ces échangeurs bobinés sur des échantillons retenus de l'échangeur principal E-520, pour pouvoir proposer des solutions et donner des recommandations de nature préventive qui peuvent être utiles pour la plus grande et plus ancienne unité de liquéfaction de gaz naturel en Afrique.



Chapitre I

Présentation du complexe et procédés de liquéfaction

INTRODUCTION

Dans le but d'expédier le gaz naturel vers des pays lointains, on a opté pour sa liquéfaction pour réduire son volume et permettre son transport dans les METHANIERES. C'est le rôle d'un complexe de liquéfaction du gaz naturel.

En Algérie, le plus important gisement du gaz naturel se trouve à Hassi R'mel au nord du Sahara. Découvert en 1956. La capacité de production de ce champ étant largement supérieur aux besoins du pays (90 milliards de M³), l'excédent est exportée. Le gaz extrait après un traitement préalable est acheminé par pipes.

Le but de la liquéfaction est de réduire le volume du gaz naturel de 600 fois pour faciliter son transport par bateau et son exportation essentiellement aux USA et en EUROPE.

I.1 HISTORIQUE SUR LE COMPLEXE GL1/Z

La construction du complexe **GNL1.Z** a débuté le 16.06.1973 après la décision N°a.016 du 06.04.1971 avec la société **CHEMICO**. Cette société a abandonné le chantier le 20.11.1975, en plein milieu des travaux après 30 mois d'exécution à cause de problèmes financiers [1].

Le projet a été confié à la société américaine **BECHTEL** le 21.01.1976.

Les clients de SONATRACH en matière du gaz naturel liquéfié sont :

- Distrigaz (États-Unis).
- Distrigaz (Belgique).
- G.D.F (France).
- Trankline (Etats-Unis).

Après l'augmentation de la demande internationale en matière de gaz naturel liquéfié **SONATRACH** a décidé de rénover ses installations pour rétablir et augmenter la capacité contractuelle en fiabilisant les installations et en actualisant la technologie (Make-up). A cet effet la phase de rénovation a été lancée en septembre 1993 après signature du contrat le 04.02.1991, avec la société américaine **BECHTEL**.

I.2 FONCTION DU COMPLEXE GL1/Z

Le complexe **GL1/Z** est situé au nord-ouest du pays à 40 Km de la ville d'Oran dans le pôle pétrolier et gazier d'Arzew. Il couvre une superficie de 72 hectares dont 56 sont occupés par les bâtiments et

les installations. Par sa taille et son niveau technologique élevé, l'usine permet de réduire de 600 fois le volume du gaz naturel, par transformation physique de l'état gazeux à l'état liquide.

Le gaz naturel d'alimentation provient des champs de HASSI R'MEL par gazoduc. Le complexe est composé de six unités de production dites **trains**, avec une capacité de production de chaque train de 8860 Nm³ / jour. Ainsi la production du complexe est de l'ordre de 53000Nm³/jour.

I.3. DESCRIPTION DU FONCTIONNEMENT DE GL1/Z

L'usine de liquéfaction du gaz naturel d'ARZEW GL1/Z, a été conçue pour assurer le transport sous forme liquide du GN. Les compositions chimiques et les conditions de Stockage du GNL sont regroupées dans le tableau II. 1 et II. 2.

Tableau I.1 : Compositions du GNL à Commercialiser[1].

COMPOSANTS	% MOLAIRES MOYEN	
	Minimum	Maximum
N ₂	0.60	1.40
CH ₄	84.00	92.50
C ₂ H ₆	6.00	8.50
C ₃ H ₈	2.20	3.00
i(C ₄ H ₁₀)	0.30	0.50
n(C ₄ H ₁₀)	0.30	0.70
i(C ₅ H ₁₂)	0.00	0.02

Teneur en eau: 38,00 ppm

PCS en Kcal/Cm³ = 9.450 ± 30 (mesurés à 15 °C et sous 1 bar de pression absolue).

Tableau I.2 : Conditions de Stockage du GNL[1].

Masse molaire (g/mole)	18,2
Pression (bars absolus)	1,03
Température (°C)	-162

L'usine de liquéfaction comprend six (06) trains de liquéfaction indépendants qui fonctionnent en parallèle avec une capacité de production GNL de 8000 m³/h ; dans chaque train le gaz d'alimentation passe par trois différentes étapes de traitement.

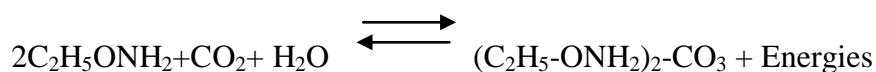
I.4. Description générale du procédé de GL1Z

I.4.1. Section du traitement du gaz

Les composants du gaz naturel tels que les gaz carboniques, les vapeurs d'eau et les hydrocarbures lourds tendraient à se condenser et à se solidifier à des basses températures qui sont supérieures à celles de la liquéfaction du gaz naturel (-162°C) provoquant l'obstruction des tuyauteries et des équipements froids. C'est pour cette raison qu'on doit éliminer ces composants [3].

I.4.1.1. Décarbonatation

Le gaz carbonique est extrait du gaz naturel par lavage de celui-ci à contre-courant dans une colonne par une solution aqueuse à 15% de (monoéthanolamine) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}\cdot\text{H}_2$. Cette élimination s'effectue selon la réaction réversible suivante :



A une température ambiante et une pression de 40 bars, la MEA et le CO_2 forment un mélange correspondant au second membre à la réaction. Tandis qu'à chaud et sous une basse pression au premier membre de réaction. Une solution aqueuse de MEA agit comme un agent d'absorption dans le système de décarbonatation, pour la concentration du gaz carbonique dans le gaz est inférieur ou égale à 70ppm [3].

a) Principe de fonctionnement

Le gaz naturel passe d'abord dans la section d'épuration située en bas de la colonne d'absorption afin d'éliminer les hydrocarbures comme les huiles lourdes qui sont dirigées vers le système de rejet des hydrocarbures liquides (installations auxiliaires) pour entrer par le bas de la colonne sous une pression de 41,7 bars et une température de 38°C .

Dans la colonne à 27 plateaux, le gaz naturel circule vers le haut à contre-courant avec solution MEA pour être débarrassé de CO_2 , puis dirigé vers la section de déshydratation, la solution de MEA pénétrant en haut de l'absorbeur s'enrichit en CO_2 au fur et à mesure qu'elle descend pour quitter la colonne sous une forme de MEA riche.

b) Régénération de la solution MEA

La solution de MEA riche, après être passée dans le ballon séparateur des hydrocarbures, est tout d'abord chauffée à 102°C par échange thermique avec la solution de MEA pauvre régénérée, et en

suite introduite en tête de la tour de régénération fonctionnant normalement à 110°C et à 1 bar. La solution de MEA riche en CO₂ descend dans la colonne pour y être épurée par les gaz ascendants provenant de l'évaporation des produits de fond [1].

La solution MEA au fond de la colonne s'appauvrit en CO₂ et renvoyé à l'absorbeur, après avoir réchauffé la MEA riche et être refroidie à (38 °C). Les gaz incondensables essentiellement le CO₂ sont évacués à l'atmosphère [1].

I.4.1.2. Déshydratation

A sa sortie de l'absorbeur, le gaz est humide le fait qu'il absorbe de l'eau de la solution de MEA. Le système de déshydratation sert à éliminer les vapeurs d'eau par adsorption par l'intermédiaire de sécheurs pour éviter la formation de bouchons de glace.

a) Principe de fonctionnement

Le gaz naturel venant de l'absorbeur du CO₂ pénètre dans les tubes du pré- refroidissement où il sera refroidi à l'aide du propane liquide, ce qui provoque la condensation d'une partie de la vapeur d'eau contenue dans le gaz naturel, et passe ensuite dans le ballon séparateur où l'eau de condensation est retenue et purgée. Le gaz pénètre ensuite dans un (01) des deux (02) sécheurs (le 2^{ème} étant en régénération) et traverse les tamis moléculaires en perdant progressivement son humidité jusqu'à une teneur moins de 1 ppm.

A la sortie de chaque sécheur, le gaz passe à travers des filtres afin de retenir les particules en suspension.

b) Cycle de pré- refroidissement au propane

Sortant des sécheurs, le gaz naturel subit son premier stade de refroidissement, c'est un cycle de pré-refroidissement au propane où le gaz passe de la température ambiante à une température de (-35°C). Cette opération s'effectue à trois (03) niveaux de réfrigération distincts; haut, moyen et bas. La fonction de compresseur est assurée par le compresseur propane à trois étages.

I.4.1.3. Démercurisation

Le gaz après séchage passe dans un démercuriseur utilisant du charbon actif imprégné de soufre afin d'éliminer le mercure jusqu'à une teneur de 0.001 g/Nm³. Lors du réchauffage, le mercure à un comportement particulier en matière de corrosion. Il devient très agressif pour l'aluminium.

I.4.2. Section de séparation et de liquéfaction

I.4.2.1. Séparation

La section de séparation est conçue pour séparer les hydrocarbures lourds du gaz naturel traité, afin de le liquéfier et le stocker, pendant quels les hydrocarbures lourds sont envoyés à la section de fractionnement.

a) Description générale

Le gaz d'alimentation venant de la section de traitement de gaz sous une pression 40 bars effectifs et à température 21°C est refroidi à (-26°C) par deux échangeurs à propane. Il est ensuite injecté au milieu de la tour de lavage où les produits lourds sont condensés et séparés du méthane, sous l'action d'un courant de reflux et de deux rebouilleurs, l'un au propane et l'autre à vapeur, puis sont recueillis sous forme liquide en bas de la colonne et dirigées vers la section de fractionnement.

La phase vapeur quittant la colonne est associée à un débit de recyclage de propane et de butane provenant de la section de fractionnement permettant ainsi, d'absorber les dernières traces de pentane et de maintenir un débit de reflux acceptable dans la colonne pour l'envoi à la section liquéfaction.

b) Liquéfaction

L'échangeur principal liquéfie GNT en utilisant le MCR comme réfrigérant. Le GNT pénètre en bas de l'échangeur principal et progresse vers le haut où il traverse les douches de MCR, et quitte l'échangeur sous forme liquide à une pression de 25 bars et une température de (-148°C). La liquéfaction du GNT se fait en deux stades. En premier temps, le GNT pénètre dans le faisceau central de l'échangeur principal où il est réfrigéré à (-110°C) par échange thermique avec les faisceaux MCR liquide et MCR vapeur, puis le gaz partiellement condensé est liquéfié complètement dans le faisceau froid de l'échangeur principal par échange thermique avec le MCR vapeur condensé et se dirige vers l'échangeur à (-148°C) et sous une pression de 24 bars, en se combinant à la sortie avec un courant de propane et d'éthane en provenance du fractionnement, refroidi dans l'échangeur de rejet. Ce mélange liquide/gaz est détendue dans une vanne jusqu'à 1,5 bar et sa température et abaissée à (-158°C) puis subit une deuxième détente jusqu'à 1 bar dans le ballon déazoteur pour éliminer l'azote dissout dans la phase liquide du gaz naturel liquéfié. Les composants légers, essentiellement l'azote, sont extraits par vaporisation et montent le long de la colonne. La phase liquide GNL débarrassée de l'azote est récupéré au fond du déazoteur où l'acheminement vers le stockage à l'aide des pompes GNL.

I.4.2.2. Système de régénération MCR

Le MCR est un mélange d'azote, méthane, d'éthane et de propane. Ce mélange frigorigène circule dans une boucle fermée à deux compresseurs où il sert à liquéfier le GNT dans l'échangeur principal et sert de réfrigérant pour du condenseur de tête de la tour de lavage.

Le MCR à basse pression 1,9 bars et à la température de (-35°C) provenant du premier compresseur, MCR est comprimé à 12,3 bars est refroidi à 32,3°C dans un échangeur à eau de mer avant d'être comprimé à nouveau dans le deuxième compresseur, MCR à 44,7 bars où il sort à une température de 132,1°C. Le MCR haute pression ensuite refroidi à 32, 2°C dans un échangeur à eau de mer puis à (-30,5°C) dans les échangeurs à propane (3 niveaux) d'où il sort à une pression de 42,8 bars. Ce refroidissement a pour effet de condenser les constituants lourds du réfrigérant mixte, essentiellement l'éthane et le propane. Les deux phases sont séparées dans le ballon séparateur MCR haute pression. La composition du MCR est donnée dans le tableau I.3.

Tableau I.3 :Composition du MCR[1].

CONSTITUANT	POURCENTAGE MOLECULAIRE %
Azote	3-5
Méthane	42-45
Ethane	52-55
Propane	4-5
Butane	traces

I.4.2.3. Section de fractionnement

La section de fractionnement est alimentée par les produits de fond de la tour de lavage. Cette unité est installée pour séparer les composants des produits suivants :

- Méthane d'appoint pour le réfrigérant mixte MCR et le GNL.
- Ethane d'appoint pour le réfrigérant mixte MCR et le GNL.
- Propane d'appoint pour le système propane, le MCR et le GNL.
- Butane d'appoint du GN d'alimentation de l'échangeur principal augmenté le PCS de GNL produit.
- Gazoline comme produit commercialisable.
- Gaz combustible de procédé des chaudières.

Elle est constituée essentiellement de quatre (04) colonnes de distillation en cascade qui sont:

- Colonne de déméthanisation.
- Colonne de dééthanisation.
- Colonne de dépropanisation.
- Colonne de débutanisation.

La figure I.1 présente les différentes étapes que le gaz naturel subit de la rentrée jusqu'à l'expédition du complexe GL1Z.

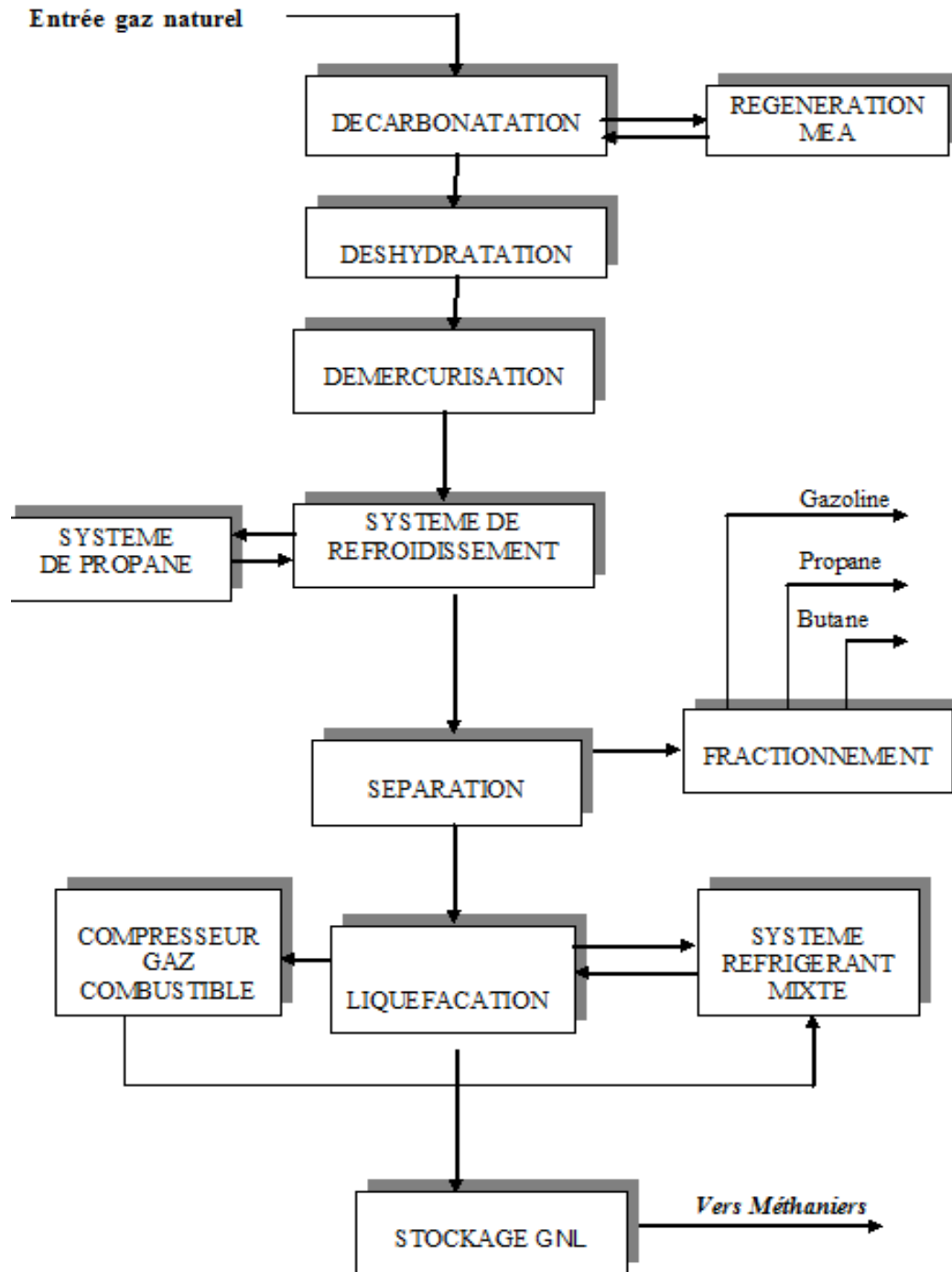


Figure I.1 : Diagramme De Liquéfaction Du Gaz Naturel[1].

I.4.2.4. Stockage et expédition de GNL

Le GNL produit par les six (06) trains du procédé est pompé vers la zone de stockage constitué de trois (03) bacs à double paroi métallique avec une capacité de 100 000m³ chacun sous une pression atmosphérique et une température de (-162°C), montrés sur la figure I.2.

Lors du remplissage des réservoirs, une certaine quantité de produit se vaporise par les pertes de chaleur. La vapeur du réservoir est recueillie dans un collecteur qui l'envoie au compresseur de gaz combustible de chaque train. Le GNL peut être transféré d'un réservoir à un autre lorsqu'on ne charge pas, en utilisant la pompe de transfert.

Le chargement du GNL est précédé par le refroidissement de la canalisation de la zone de chargement. La pompe de refroidissement aspire une petite quantité de GNL au réservoir de stockage et envoie ce GNL dans la canalisation chaude de la zone du chargement. Le GNL vaporisé est repris par la soufflante des gaz résiduels et envoyé dans le collecteur de gaz du revus. Le chargement s'effectue au moyen de cinq (05) pompes de chargement du GNL fonctionnant en parallèle et transférant le GNL de réservoir de stockage au navire en passant par les bras de chargement. Les vapeurs résiduelles du navire sont renvoyées au collecteur de la vapeur des réservoirs par la soufflante des gaz résiduels [1].

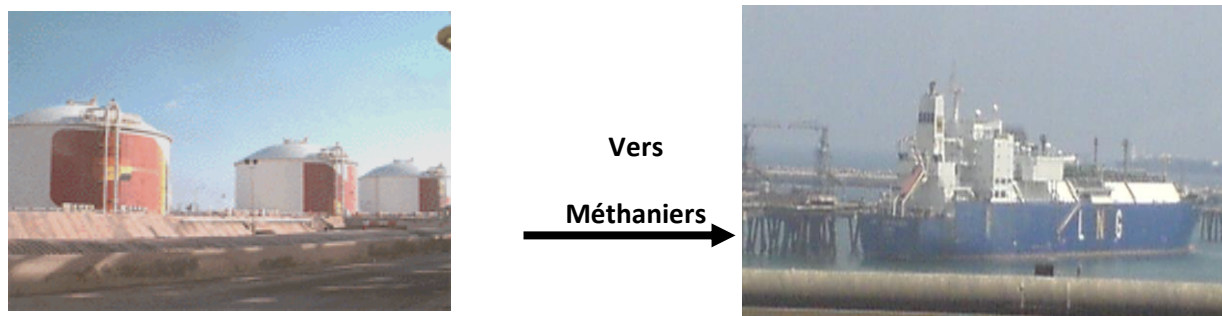


Figure I.2 : Stockage et expédition de GNL.



Chapitre II

***Caractéristiques
métallurgiques des
alliages d'Aluminium
3003 et 5083***

II. 1. Généralités sur les alliages d'aluminium

L'aluminium comme les autres métaux usuels techniquement purs, à 99,5 % et plus, a de faibles propriétés mécaniques. C'est la raison pour laquelle, dès la fin du XIXe siècle, les métallurgistes ont cherché à améliorer plusieurs de ses propriétés en y ajoutant des additions et métalloïdes, principalement le silicium, pour obtenir des alliages. En fait, on peut considérer que la métallurgie de l'aluminium ne débute réellement qu'avec la découverte par Alfred Wilm, en 1907, du durcissement structural des alliages d'aluminium au cuivre [1], moins de 20 ans après le début de sa production industrielle par électrolyse ignée.

Depuis, les métallurgistes ont mis au point des alliages d'aluminium tel qu'aujourd'hui les utilisateurs ont la possibilité de disposer d'alliages dont la résistance à la traction R_m peut atteindre 100 MPa, pour une tôle en 1050 A à l'état H14, à 550 MPa pour une tôle en 7075 à l'état T6 (figure 1).

Diversité des applications de l'aluminium : de la feuille mince pour l'emballage aux applications aérospatiales, en passant par le bâtiment, la construction navale, etc.

Les propriétés d'un alliage d'aluminium sont les suivantes :

- caractéristiques mécaniques ;
- aptitude à la déformation ;
- ténacité ;
- tenue en fatigue ;
- résistance à la corrosion ;
- tenue à chaud ;
- aptitude aux traitements de surface [2].

Elles ne dépendent pas seulement, de sa composition, mais de plusieurs paramètres, plus ou moins interdépendants, dont la microstructure résultant de la gamme de transformation et des traitements thermiques.

II.2. Constitutions des alliages d'aluminium

Un alliage est constitué de trois types d'additions :

- les éléments d'alliage, qui déterminent la famille de l'alliage ;
- les additions, qui sont ajoutées pour modifier certaines propriétés ;
- les impuretés.

II.2.1.Éléments d'alliage

Ils déterminent la nature des familles d'alliages d'aluminium et leurs propriétés communes de base. Ils sont au nombre de 5 : le cuivre ; le manganèse ; le silicium ; le magnésium et le zinc.

Ces éléments sont ajoutés en plus faible quantité, généralement moins de 1 %, pour :

- améliorer certaines propriétés, telles que la trempabilité ;
- réduire la criquabilité au soudage (fissures dans le cordon de soudure) qui est due au retrait volumique du lit de fusion du cordon de soudure lors du refroidissement ;
- faciliter la fragmentation des copeaux lors de l'usinage, etc.

Il peut y avoir plusieurs éléments d'addition dans certains alliages. Il en est ainsi du 2017A qui contient du silicium, du manganèse et du magnésium, du titane et/ou du zirconium.

Parmi les additions les plus courantes, le chrome, le titane, le manganèse et le zirconium forment des secondes phases, appelées « dispersoïdes », dont le rôle est de contrôler la température de recristallisation et la taille des grains.

II.2.2 Impuretés

Par principe, les « impuretés » sont des éléments (métaux, autres éléments ou composés, par exemple des oxydes) dont la présence n'est pas due à un ajout volontaire lors de la production d'un métal ou d'un alliage donné.

Le fer et le silicium sont les deux impuretés majeures présentes dans l'aluminium. Ils proviennent de la bauxite, minerai duquel on extrait l'alumine Al_2O_3 . On les retrouve dans le métal issu de l'électrolyse ignée de l'alumine, appelé « métal primaire » dont la teneur totale « % Fe + % Si » détermine le titre de l'aluminium non allié, lequel varie, de quelques ppm pour le métal raffiné, à 2 000–3000 ppm pour le métal issu de l'électrolyse.

La notion d'« impuretés » n'est pas en soi péjorative en ce sens qu'il s'agit d'abord d'un élément qu'on trouve dans l'aluminium tout simplement, parce qu'il provient, soit du minerai, la bauxite, soit est éventuellement associé à une addition volontaire d'un autre métal. La plupart des impuretés mineures, dont la teneur est de l'ordre du ppm, sont sans réelle influence connue sur les propriétés des alliages usuels.

Seulement neuf éléments sont capables de s'allier à l'aluminium parce qu'ils ont une solubilité dans l'aluminium à l'état solide supérieure à 1 %. Ce sont : l'argent ; le cuivre ; le galium ; le germanium ; le lithium ; le manganèse ; le magnésium ; le silicium ; le zinc

Le choix de l'élément d'alliage repose sur diverses raisons :

- de coût (l'argent) ;
- de la disponibilité (le galium, le germanium) ;
- des difficultés de mise en œuvre (le lithium).

Le tableau II.1 résume quelques propriétés physiques de deux séries d'alliages d'aluminium.

Tableau II.1 : les propriétés physiques des alliages d'aluminium des séries 3000 et 5000[5].

Alliage	Intervalle de fusion (°C)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Dilatation linéique 20 à 100°C (μm.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Capacité thermique massique 0 à 100 °C (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Module élasticité (MPa)	Conductivité thermique à 20 °C (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
<i>Série 3000 (Al-Mn)</i>						
3105	638/657	2 710	23,6	897	69 000	172
3003	643/654	2 730	23,2	893	69 000	160
3005	632/653	2 730	23,2	897	69 000	166
<i>Série 5000 (Al-Mg)</i>						
5005	632/652	2 700	23,7	900	69 000	201
5083	574/638	2 660	24,2	900	71 00	117
5454	602/646	2 660	23,7	900	70 000	134

La métallurgie de l'aluminium est fondée, depuis le début du XXe siècle, sur uniquement cinq éléments d'alliage qui sont : le cuivre ; le manganèse ; le magnésium ; le silicium ; le zinc.

Ces cinq éléments sont à la base de 7 familles d'alliages d'aluminium

II.3. Familles d'alliages d'aluminium

Après un siècle d'études métallurgiques et de développement des applications, l'usage a retenu huit familles (« série » en anglais) d'alliages d'aluminium de corroyage industriels basées sur cinq systèmes : aluminium-cuivre; aluminium-manganèse; aluminium-silicium; aluminium-magnésium ; aluminium-zinc, résumées dans le tableau II.2. Par commodité de langage, on inclut dans ces familles celle de l'aluminium non allié (famille 1000), et celle des autres alliages, la famille 8000 constituée d'alliages riches en fer et, éventuellement en nickel.

Tableau II.2 : Désignation des alliages d'Aluminium[5].

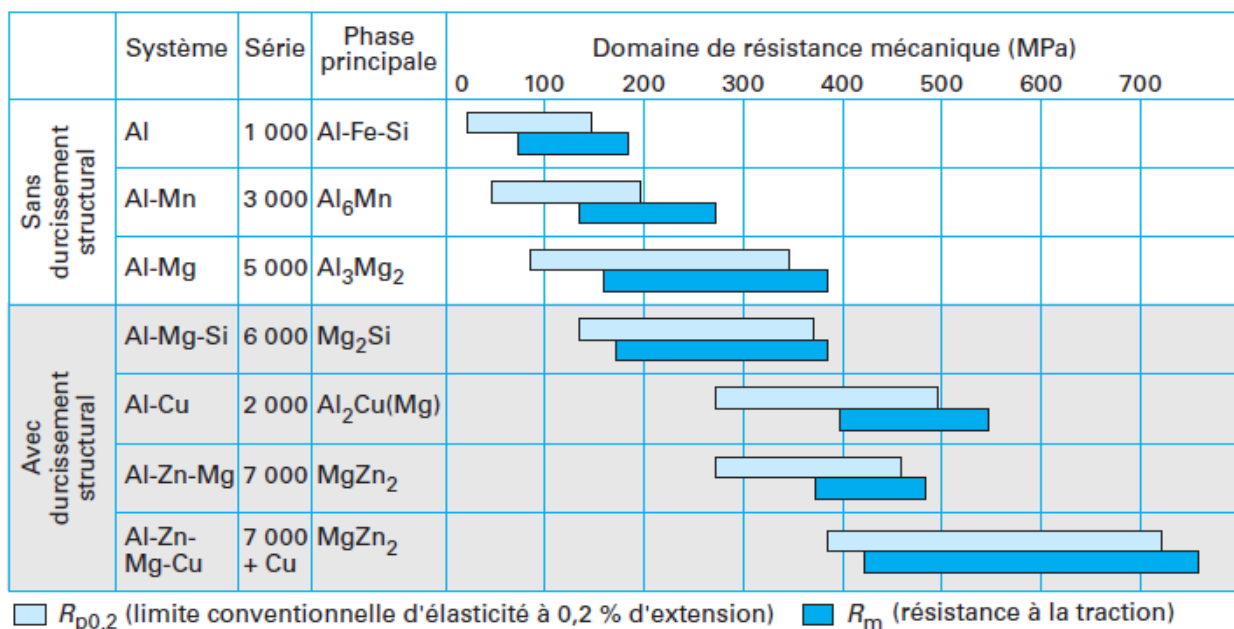
Désignation	Élément d'alliage
1XXX	Aucun
2XXX	Cuivre
3XXX	Manganèse
4XXX	Silicium
5XXX	Magnésium
6XXX	Magnésium + silicium
7XXX	Zinc (avec ou sans cuivre)
8XXX	Autres éléments

La désignation numérique à 4 chiffres de « l'Aluminium Association » (AA) des alliages d'aluminium de corroyage s'est imposée partout et a remplacée définitivement, à partir de 1970. Conformément à la norme européenne EN 573-1, le premier des quatre chiffres indique la famille à laquelle appartient l'alliage particulier (tableau II.2). Les chiffres de rang 2, 3 et 4 n'ont pas de signification.

En toute rigueur, il faut rappeler que, dans la norme européenne EN 573, la désignation des alliages d'aluminium de corroyage est composée de deux parties :

- la première, numérique, comme indiquée ci-dessus, suivant EN 573-1 ;
- la seconde, basée sur les symboles chimiques des éléments d'alliage et d'addition, suivant la norme EN-573-2, cette partie est placée entre crochets [16].

Il en résulte que la désignation d'un alliage d'aluminium de corroyage devrait être écrite de la manière décrite par la figure II.1.

**Figure II.1** : Principales familles d'alliage d'Aluminium [16].

Ces huit familles se divisent en deux groupes bien distincts quant au mode de durcissement (Figure II.1).

Le premier groupe est constitué des alliages à durcissement par écrouissage. Ce sont les familles 1000, 3000, 5000 et 8000 (la famille 8000 comprend aussi des alliages d'aluminium au lithium).

Le second est constitué des alliages à durcissement structural. Ce sont les familles 2000, 6000 et 7000. Les propriétés mécaniques de ces alliages sont déterminées par le traitement thermique, généralement effectué à la fin de la gamme de transformation, en trois stades : mise en solution, trempe, revenu (ou maturation).

Les alliages appartenant à une même famille ont des propriétés communes, du fait de l'élément d'alliage dominant. Les éléments d'addition éventuels sont ajoutés pour modifier, améliorer certaines propriétés, par exemple l'aptitude à la trempe que confère l'addition de chrome dans les alliages d'aluminium à durcissement structural.

II.4. Influence des principaux éléments d'alliage

II.4.1. Influence du magnésium

Le magnésium est très soluble dans l'aluminium avec lequel il forme un eutectique à 450 °C à une concentration de 35 %. La solubilité du magnésium à l'état solide est très élevée (14,9 % à la température eutectique) et décroît jusqu'à 1,7 % à la température ambiante comme l'illustre le diagramme de phase Al-Mg de la figure II.2.

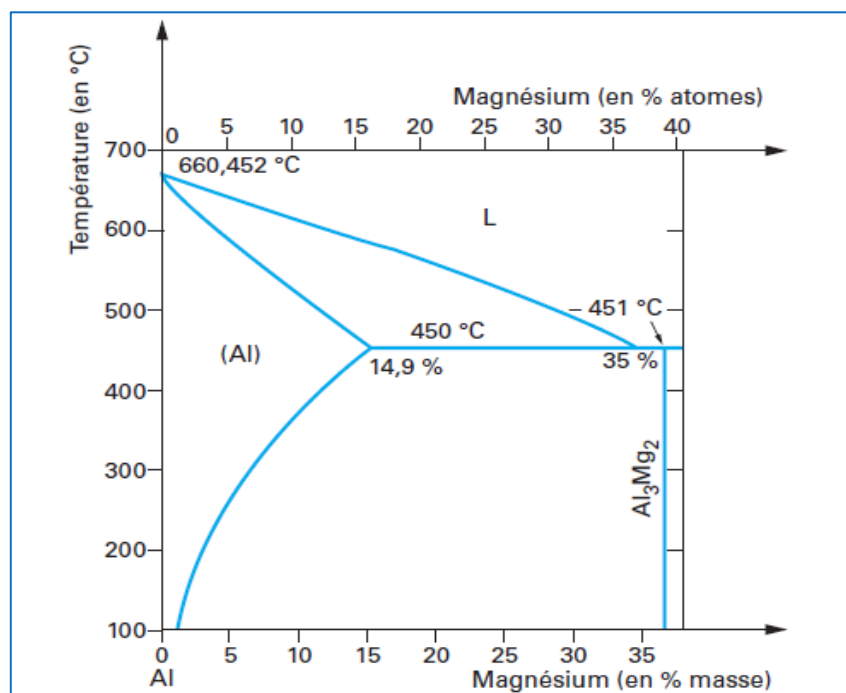


Figure II.2 : Diagramme des phases du système Aluminium-Magnésium [4].

La masse volumique de l'aluminium décroît linéairement de 0,5 % par 1 % d'addition de magnésium en solution solide [4]. Le magnésium augmente très sensiblement la résistivité électrique de l'aluminium.

Les caractéristiques mécaniques de ces alliages est proportionnel à la teneur en magnésium (figure II.3) à l'état recuit, il résulte du durcissement lié à la solution solide et à la taille du grain. Plusieurs voies sont explorées pour améliorer les propriétés mécaniques des aluminium-magnésium.

Les aluminium/magnésium sont des alliages soudables pour des teneurs en magnésium supérieures à 2,5%. Au-dessous de cette teneur, ils sont très sensibles à la crique. L'addition de manganèse corrige cette tendance [4].

Les alliages de corroyage, de moins de 7% de magnésium, présentent la particularité métallurgique suivante : la décomposition de la solution solide à la température ambiante est très lente au point qu'un effet de trempe n'est pas nécessaire pour maintenir une solution solide

Les alliages à moins de 7% de magnésium ne sont donc pas susceptibles de durcissement structural.

Un écrouissage à froid sur les alliages titrant plus de 4% de magnésium peut induire une précipitation aux joints de grains de la phase b et sensibiliser l'alliage à la corrosion inter cristalline et à la corrosion sous contrainte [4].

L'effet cumulatif des chauffages prolongés, au-dessus de 65-80 °C, a pour résultat de provoquer une précipitation de la phase b aux joints de grains. Cette précipitation est d'autant plus importante et rapide que le titre en magnésium est élevé et que la température est également élevée.

Si la précipitation aux joints de grains est suffisante pour que les intermétalliques Al_3Mg_2 forment une chaîne continue (« en collier de perles »), l'alliage est dit « sensibilisé » et présente un risque très sérieux de corrosion inter -cristalline et de corrosion sous contrainte si le milieu est corrosif. C'est pourquoi, depuis la fin des années 1950, la teneur en magnésium des alliages aluminium-magnésium a été impérativement limitée à 5% et leur emploi restreint à des températures inférieures à 65°C pour les alliages à plus de 3,5% de magnésium (5086, 5083).

Le magnésium accroît très fortement la résistance à la corrosion des aluminium/magnésium, au point que ces alliages sont largement utilisés en milieu marin [4]. Le magnésium contribue à l'accroissement des propriétés mécaniques des aluminium-cuivre-silicium (2014A). Dans les aluminium-zinc-magnésium, il se combine au zinc pour former le composé intermétallique $MgZn_2$ qui contribue également au durcissement structural de ces alliages.

Dans les aluminium-manganèse (famille 3000), l'addition de magnésium, jusqu'à 1% (3004), relève la température de recristallisation.

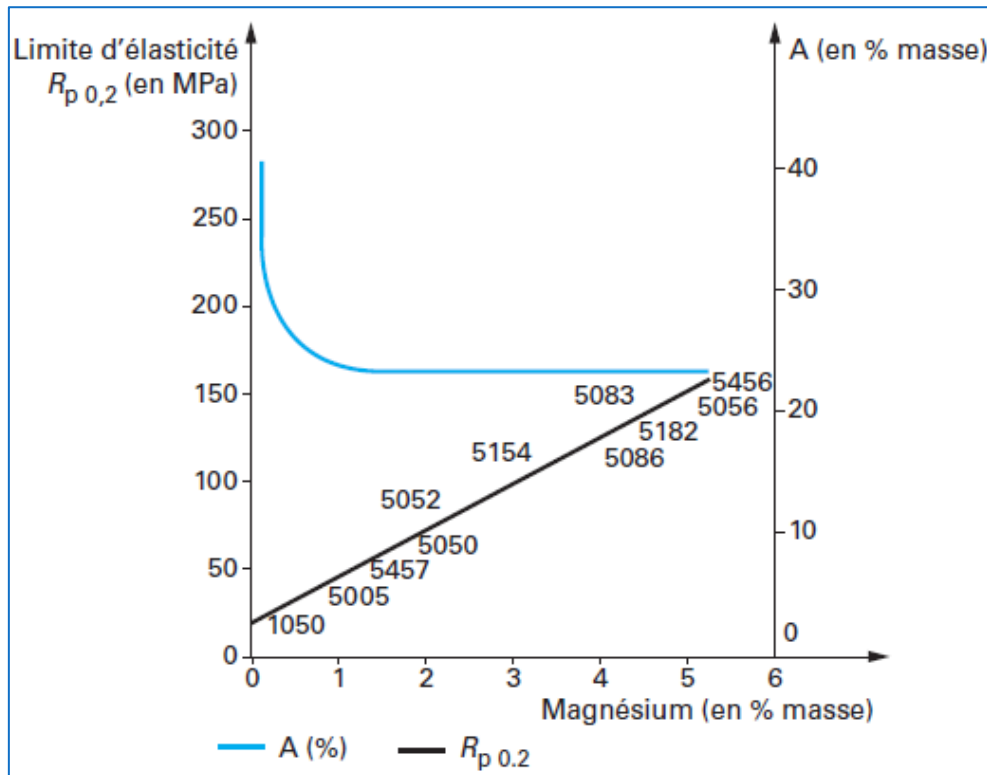


Figure II.3 : Influence de la teneur en magnésium sur les caractéristiques mécaniques de l'aluminium-magnésium [5].

II.4.2. Influence du manganèse

Le manganèse forme un eutectique avec l'aluminium à 657 °C pour une teneur de 1,9 % (figure II.4). Dans les alliages de corroyage courants, le titre en manganèse est limité à 1,25 %, bien que la solubilité maximum soit de 1,82 % parce que le fer, présent dans l'aluminium, réduit la solubilité du manganèse. Il forme avec celui-ci des précipités grossiers $Al_6(Mn, Fe)$ qui diminuent la ductilité [5].

L'intermétallique Al_6Mn est un dispersoïde, en ce sens qu'il freine la croissance du grain des alliages dans lequel il est ajouté entre 0,5 et 1 %. Il relève la température de recristallisation de 20 à 100 °C suivant son état de dispersion dans la matrice [5].

L'addition de manganèse a pour effet d'accroître légèrement les caractéristiques mécaniques de l'aluminium. A l'état recuit, les caractéristiques mécaniques du 3003, sont 50 % plus élevées que celles du 1050A au même état recuit (tableau II.3).

L'addition de manganèse n'a pas d'influence sur la résistance à la corrosion des alliages de la famille 3000 (3003, 3004, 3005). Elle est en tout point comparable à celle de l'aluminium non allié.

Dans les alliages aluminium-magnésium (5083, 5086, etc.), l'addition de manganèse (entre 0,5 et 1 %), souvent associé au chrome, a pour effet de diminuer la sensibilité à la crique lors du soudage. L'addition de manganèse dans les alliages aluminium-magnésium-silicium (famille 6000) change le mode de propagation des fissures : d'inter-granulaire, il devient transe-granulaire [5].

Les alliages de corroyage aluminium-manganèse ont tendance à produire des couches d'anodisation grisâtres, assez peu décoratives.

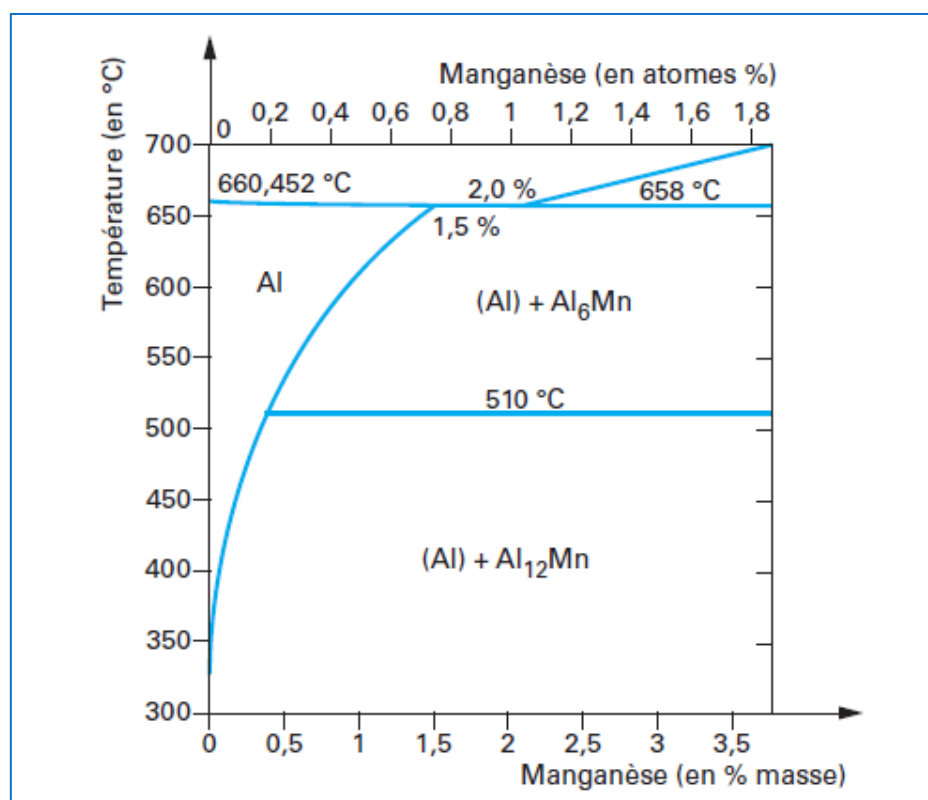


Figure II.4 : Diagramme d'équilibre de phases du système aluminium-manganèse [5].

Tableau II.3 : Influence du Manganèse sur les caractéristiques mécaniques[5].

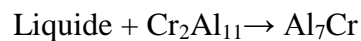
Alliage	Résistance mécanique R_m (en MPa)	Limite d'élasticité $R_{p,0,2}$ (en MPa)
1050A O	65	20
3003 O	95	35

II.4.3 Influence des éléments minoritaires

L'action d'un élément sur les propriétés de l'Aluminium dépend bien évidemment de sa nature et de la quantité ajoutée. Mais pour certains d'entre eux, leur influence sur les propriétés de l'alliage peut aussi dépendre de la présence d'un, ou plusieurs, autre(s) élément(s), parce qu'ils peuvent former des composés intermétalliques entre eux ; Exemple type : une addition de cuivre, métal très bon conducteur de l'électricité, dégrade fortement la conductivité électrique de l'aluminium.

- **Influence du chrome :**

Le chrome joue un rôle important dans les alliages d'aluminium. Il est ajouté dans la fourchette de 0,15-0,35 % (un maximum) dans de nombreux alliages à durcissement structural. Il forme avec l'aluminium le composé intermétallique Al_7Cr selon une réaction péritectique à 790 °C pour une concentration de 2,5 % :



C'est un dispersoïde très fin, dont la taille est inférieure au micromètre, inhibe la germination et contrôle la structure du grain (i) des alliages aluminium-magnésium (famille 5000) où il contrôle la croissance des grains et, associé au manganèse, réduit la tendance à la crique lors du refroidissement des cordons de soudure [17] ; et (ii) des alliages aluminium-magnésium-silicium (famille 6000) et aluminium magnésium-zinc (famille 7000) dans lesquels il évite les phénomènes de recristallisation pendant la transformation à chaud et les traitements thermiques.

Les effets du chrome sur les alliages d'aluminium sont :

- il améliore leur aptitude à la trempe et réduit, de ce fait, l'écart de caractéristiques mécaniques entre le cœur et la surface des tôles épaisses de ces alliages ;
- il favorise le développement du fibrage, il diminue la susceptibilité à la corrosion sous contrainte et améliore leur ténacité ;
- il accélère les processus de diffusion lors de l'homogénéisation des aluminium-magnésium-silicium (famille 6000) ;
- il abaisse fortement la conductivité électrique de l'aluminium à raison de 1 % par 100 ppm (0,01 %) de chrome ajouté.

- **Influence du cuivre**

La solubilité du cuivre dans l'aluminium à l'état solide décroît de 5,7 % depuis la température eutectique de 547°C jusqu'à la température ambiante où elle n'est plus que de 0,05 %.

L'addition de cuivre a plusieurs effets :

- elle accroît les caractéristiques mécaniques de l'aluminium. L'augmentation des caractéristiques mécaniques est due à la phase durcissante Al_2Cu qui précipite, lors du durcissement structural.
- elle réduit l'aptitude au pliage des alliages aluminium-magnésium-silicium (famille 6000) si la teneur dépasse 0,4 %;
- elle diminue très sensiblement la conductivité thermique et la conductivité électrique des alliages d'aluminium.
- elle diminue très nettement la résistance à la corrosion parce que le cuivre affaiblit les propriétés elle augmente fortement la sensibilité à la fissuration à chaud au point que les alliages aluminium-cuivre ne sont pas soudables à l'arc, sauf si la teneur en cuivre atteint 6 %, ce qui est le cas du 2219.

- **Influence du Fer**

Le fer est toujours présent comme impureté dans « l'aluminium primaire », puisqu'il provient comme le silicium du minerai, la bauxite, dont l'alumine est extraite. Les cuves modernes d'électrolyse ignée produisent couramment de l'aluminium qui titre 99,7 % avec Fe 0,15 à 0,2 % et Si 0,07 à 0,15 %. On notera que le rapport Fe/Si est toujours voisin de 2 dans le « métal primaire » (Le métal « primaire » est celui qui sort des cuves d'électrolyse).

Le fer est très soluble dans l'aluminium liquide (3 % à 700 °C). A 655 °C, une réaction eutectique a lieu pour la teneur en fer comprise entre 1,7 à 2,2%. Il y a alors formation de l'intermétallique Al_3Fe . Avec les autres additions présentes, le fer peut former des composés intermétalliques tels que AlFeSi , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$, Al_6FeMn , Al_9FeNi , etc.

- **Influence du silicium**

Le silicium est toujours présent dans « l'aluminium primaire » puisqu'il provient – comme le fer – du minerai, la bauxite, dont l'alumine est extraite. Le silicium forme un eutectique avec l'aluminium à 577 °C pour une teneur de 12,6 % [5]. Il est complètement insoluble dans l'aluminium solide au-dessous de 227 °C. Il est l'élément d'addition majeur dans les alliages de moulage à qui il confère une fluidité du liquide et une facilité de moulage.

Le silicium est, avec le magnésium, le second élément d'alliage des aluminium-magnésium-silicium (famille 6000) pour former le composé intermétallique Mg_2Si qui contribue au durcissement structural de ces alliages.

- **Influence du titane**

La bauxite contenant du titane, il est naturellement présent dans l'aluminium à faible teneur de l'ordre de 10 à 100 ppm. Le titane est très peu soluble dans l'aluminium liquide, de 0,12 à 0,15 % à 665 °C. Il forme avec l'aluminium, par réaction péritectique, le composé intermétallique Al₃Ti.

Le titane affine le grain, L'addition simultanée de bore et de titane (dans un rapport de 1B pour 5 Ti pour former TiB₂) accroît l'effet d'affinage de ce dernier en constituant des germes de cristallisation [5].

Le titane réduit très sensiblement la conductibilité électrique de l'aluminium. Ainsi pour une teneur de 0,01 % de titane, la conductibilité diminue de 0,75 %. C'est la raison pour laquelle le métal destiné aux applications électriques doit être traité au bore.

- **Influence du zinc**

Le zinc est très soluble dans l'aluminium. Il forme un eutectique à 382 °C à la concentration de 95 % de zinc (figure d'après). La solubilité du zinc dans l'aluminium à l'état solide décroît fortement pour atteindre 1 % à la température ambiante.

L'addition de zinc dans l'aluminium n'en modifie pas sensiblement les caractéristiques mécaniques. Les alliages binaires aluminium/zinc ne présentent donc aucun intérêt. C'est pourquoi les métallurgistes se sont orientés très tôt, depuis 1920, vers les alliages ternaires aluminium-zinc-magnésium (avec ou sans cuivre) de la famille 7000 qui ont connu depuis un très grand développement, en particulier dans l'aéronautique et la mécanique.

II.5. Principales caractéristiques des alliages d'aluminium des familles 3XXX et 5XXX

II.5.1. Caractéristiques de la famille 3XXX

L'addition de 0,8 à 1,5 % manganèse dans l'aluminium a pour effet d'augmenter légèrement les caractéristiques mécaniques.

Les alliages de cette famille présentent une bonne résistance à la corrosion atmosphérique, ce qui explique leur développement dans le bâtiment, les échangeurs tubulaires, les échangeurs brasés pour l'automobile et comme ailettes dans les échangeurs liquide/air.

Le 3003, à 1 % de manganèse (très « vieil » alliage, il date de 1906) est le plus usuel de cette famille. Facile à mettre en œuvre, facile à souder à l'arc, il remplace le 1050A dès que l'application exige un léger surcroît de caractéristiques mécaniques. Il est disponible sous forme de tôles et de tubes.

L'addition de magnésium dans les alliages au manganèse permet de combiner les effets du durcissement du manganèse (par AlMn₆) et du magnésium (dissolution dans la solution solide).

Le 3004, introduit en 1929, à des caractéristiques mécaniques plus élevées que celles du 3003, mais une moindre aptitude à la déformation. Il est très utilisé dans le corps de canettes et emballage. Le 3005 et le 3105 présentent des propriétés intermédiaires entre le 3003 et le 3004. Leurs applications sont également très nombreuses : bâtiment, décoration intérieure (toles laquées), etc.

II.5.2. Caractéristiques de la famille 5XXX

Les alliages au magnésium, dont le développement industriel commence dans les années 1930, représentent une part très importante des produits corroyés en alliage d'aluminium. Les applications industrielles sont très étendues.

Comme indiqué précédemment, les alliages corroyés industriels ne contiennent guère plus de 5 % de magnésium. Au-delà de cette teneur, la stabilité structurale de l'alliage diminue, surtout sous l'effet de la température. Le maintien prolongé en température provoque la précipitation aux joints de grains du composé intermétallique Al_3Mg_2 , dont les effets éventuels sont indiqués plus loin. Il est possible, si l'application l'exige, d'effectuer des traitements thermiques de stabilisation pour les alliages contenant 3 % et plus de magnésium.

Les alliages de la famille 5000 contiennent, le plus souvent, d'autres additions, telles que le manganèse, le chrome, le titane, dont l'effet est d'augmenter la résistance mécanique et/ou d'améliorer certaines propriétés telles que la résistance à la corrosion et la soudabilité.

Ces alliages présentent :

- une bonne aptitude au soudage, à l'exception des alliages titrant entre 1,8 et 2,2 % de magnésium. La résistance mécanique d'un joint soudé est sensiblement égale à celle mesurée en pleine tôle à l'état recuit ;
- un bon comportement aux basses températures ;
- une excellente résistance à la corrosion, qu'ils soient soudés ou non. Leur tenue à la corrosion en milieu marin en a fait les alliages « marine » par excellence ;
- une aptitude aux traitements de surface. Brillantage ou anodisation leur confèrent de très beaux aspects de surface, surtout si l'alliage est élaboré à partir d'une base faiblement chargée en fer et silicium, ce qui est le cas du 5657 (base 1080).

Les principaux alliages sont indiqués en suivant :

Le **5005** à 0,6 % de magnésium qui remplace l'aluminium 1050A ou 1200 lorsqu'une légère augmentation des propriétés mécaniques est nécessaire. Anodisé ou prélaqué en bande, il est très largement utilisé dans le bâtiment (façades, etc.).

Le **5083** et **5086** et le contenant de 3,5 à 5 % de magnésium, avec additions de manganèse et de chrome, offrent les caractéristiques mécaniques les plus élevées des demi-produits laminés de la famille 5000, y compris aux températures « cryogéniques » [4].

Ils ont une très bonne aptitude au soudage MIG et TIG et une remarquable tenue à la corrosion, en particulier en milieu marin.

Ils ont connu un très large développement en chaudronnerie navale et industrielle depuis 1950.

Le **5383** contient également 4 à 5 % de magnésium, mais il se distingue des précédents par une très forte teneur en manganèse (0,7 %) et une faible teneur en fer. Par rapport au 5086 et 5083, ce nouvel alliage présente à l'état soudé des caractéristiques mécaniques améliorées. Il est très utilisé en chaudronnerie et en construction navale.

Le **5657** est une variante du 5005 dont la base plus pure (1085) permet d'obtenir des « qualités spéciales » pour l'emballage des cosmétiques, les luminaires et la décoration.

Le **5052**, à 2,5 % de magnésium avec addition de chrome, présente un bon compromis de résistance mécanique, d'aptitude à la mise en forme, de résistance à la fatigue et de résistance à la corrosion. Il est très utilisé pour la fabrication de boîtes et dans un grand nombre d'applications de type chaudronnerie, carrosserie industrielle, signalisation routière, etc.

De ce fait, l'aluminium n'est préféré que lorsqu'on a besoin des caractéristiques particulières de ce métal :

- la masse volumique de 2,7 g/cm³, l'aluminium est trois fois plus léger que l'acier. Cette propriété est particulièrement intéressante dans les transports ;
- la conductivité thermique pour la production d'échangeurs thermiques (radiateurs automobiles, de réfrigérateurs, de climatiseurs...);
- la conductivité électrique pour la fabrication de câbles électriques ;
- la facilité de mise en forme pour la production de boîtes de conserve, de boîtes boissons, de profilés de fenêtres...

La bonne résistance à la corrosion de l'aluminium fait aussi partie des propriétés attractives, déterminantes en milieu marin, et appréciée dans de nombreuses applications.

II.6. Durcissement de l'aluminium par déformation

Pour augmenter les caractéristiques mécaniques de l'aluminium, On peut ajouter des éléments d'alliage en solution solide (les diamètres atomiques sont différents, donc la substitution d'atomes étrangers déforme la matrice).

Pour l'aluminium [7], deux éléments d'alliage permettent d'augmenter les caractéristiques de l'aluminium en solution solide sans dégrader la tenue en corrosion :

- le manganèse dans les alliages de la série 3XXX ;
- le magnésium dans les alliages de la série 5XXX.

II.7. Corrosion des alliages d'Aluminium

Contrairement à l'acier non allié, l'aluminium non allié présente une très bonne résistance à la corrosion en milieux naturels, mais il a des caractéristiques mécaniques très faibles. De ce fait, nous devons utiliser des éléments d'alliage non pour améliorer la résistance à la corrosion, mais pour augmenter les caractéristiques mécaniques.

Métallurgiste et spécialiste de la corrosion doivent améliorer les caractéristiques mécaniques de l'aluminium en diminuant le moins possible la résistance à la corrosion.

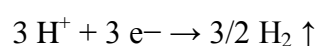
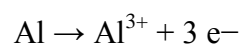
Dans l'aluminium, on n'utilise pas d'éléments d'addition pour augmenter la résistance à la corrosion. Une exception à cette règle pourrait être l'addition de magnésium dans les alliages de la série 5xxx pour les applications marines qui donne le meilleur compromis entre la tenue mécanique et la résistance à la corrosion dans ce milieu.

II.7.1. Corrosion humide de l'Aluminium

L'aluminium est présent en abondance dans la croûte terrestre (le plus abondant après l'oxygène et le silicium) sous forme d'oxyde (bauxite) d'où la tendance naturelle du métal de retourner à son état stable d'oxyde, cette réaction inverse est la corrosion dont la réaction s'écrit :



Cette réaction globale est en fait la somme de deux demi-réactions électrochimiques :



II.7.2. Corrosion atmosphérique de l'aluminium

L'aluminium est un métal oxydable, ce qui ne veut pas dire que l'aluminium n'est pas un métal résistant à la corrosion. La corrosion atmosphérique moyenne est de $0,5 \mu\text{m}/\text{an}$ pour l'aluminium, 100 fois plus faible que pour l'acier. Les surfaces d'aluminium nues, sans oxyde, obtenues par usinage, par abrasion de surface ou par découpage ne restent pas nues plus longtemps qu'un millième de seconde dans un milieu oxydant [4]. L'aluminium est habituellement recouvert d'une couche d'alumine amorphe Al_2O_3 de 2 à 4 nm d'épaisseur [4]. Al_2O_3 est aussi une céramique, c'est-à-dire un matériau dur et fragile. Le film mince qui recouvre l'aluminium contient habituellement un nombre important de défauts mécaniques [4] ($10^4/\text{cm}^2$), le plus souvent sous forme de microfissures [16] ($\approx 10 \text{ nm}$).

Cette perte de protection sera automatiquement compensée par une oxydation du métal formant une couche d'oxyde plus épaisse correspondant au nouvel équilibre entre le métal et l'environnement humide.

La figure II.5 montre schématiquement une couche d'oxyde sur un alliage d'aluminium. En plus de l'aluminium, les alliages contiennent des impuretés et des éléments d'addition en solution solide et sous forme de composés intermétalliques.

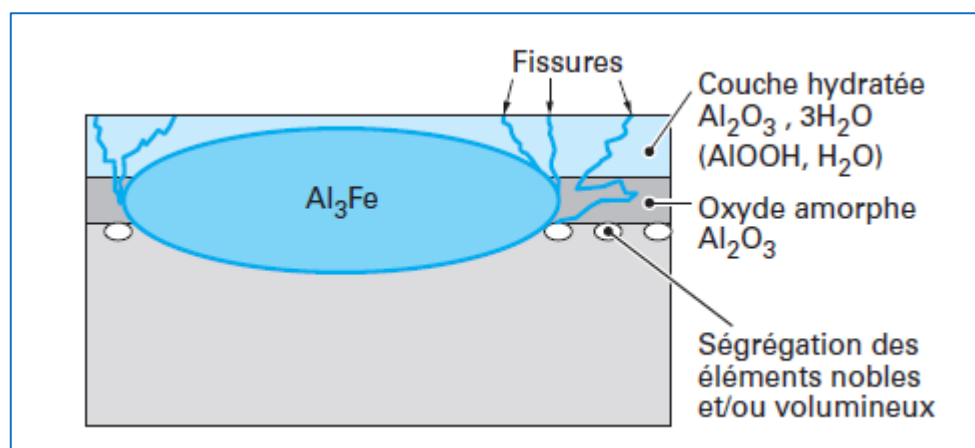


Figure II.5 : Corrosion à travers la couche passive d'un alliage d'Aluminium [4].

Les éléments plus nobles que l'aluminium comme le cuivre, mais aussi les éléments plus actifs mais plus volumineux comme le magnésium (Mg passe dans la couche d'oxyde au cours de traitements haute température type recuit sans dégrader pour autant la résistance à la corrosion de l'alliage, mais posant des problèmes d'adhérence pour les revêtements), vont s'accumuler à

l'interface métal/oxyde au cours de l'oxydation. Ils ne passeront dans l'oxyde qu'au-dessus d'un certain seuil variable avec l'élément considéré [16].

II.7.3. Corrosion par piqûres

Comme tous les métaux passifs dont la résistance à la corrosion dépend du pouvoir protecteur d'un film passif (aciers inoxydables, titane...), l'aluminium est sensible à la corrosion localisée par piqûres dans les milieux corrosifs sévères [4]. Cela résulte d'une perte locale de passivité. Pour l'aluminium, la corrosion par piqûres se produit essentiellement dans des milieux contenant des chlorures.

Dans les eaux douces par exemple, le phénomène peut se produire quand l'eau contient plus de 50 ppm ($Cl^- > 50$ ppm) et/ou quand l'eau est polluée par des métaux lourds (Cu^{2+} , Pb^{2+} ...). Une formule empirique [4] permet de prédire l'agressivité d'une eau vis-à-vis de l'aluminium d'après sa composition chimique :

$$\begin{aligned} \log p = & 2.5 - 0.28 \log (SO_4^{2-}) + 0.18 \log Cl^- - 0.20 \log [(pH - 7)^2 * 100] \\ & - 0.42 \log (3\ 000/R) - 0.06 \log (Cu^{2+} * 1000) \end{aligned}$$

Avec : p le nombre de semaines nécessaires à la corrosion par piqûres pour pénétrer de 1 mm dans l'aluminium. SO_4^{2-} , Cl^- , Cu^{2+} les teneurs en ions (en mg/L).

R est la résistivité de l'eau (en ohm/cm).

Pour les alliages d'aluminium, la réaction cathodique contrôle le phénomène de corrosion par piqûres. Le mécanisme de corrosion par piqûres dans l'Aluminium en plusieurs étapes que nous résumons ci-après.

- **L'amorçage des piqûres**

L'amorçage des piqûres se produit principalement dans des milieux contenant des chlorures, mais un agent oxydant est également nécessaire (c'est souvent l'oxygène dissous). La corrosion par piqûres ne se produit pas sur un échantillon isolé dans une solution de chlorure désaérée. Les principales étapes sont :

- l'absorption de Cl^- dans les défauts de la couche d'oxyde ;
- la réduction lente de l'oxygène dissous aux sites cathodiques (la capacité de double couche se charge jusqu'à la rupture de passivité) ;
- la rupture de la couche passive aux points faibles ;
- l'oxydation rapide de l'aluminium mis à nu aux points de rupture.

Ces étapes d'amorçage forment un grand nombre ($\approx 106/cm^2$) de micro-piqûres (0,1 à 1 μm).

Contrairement à d'autres métaux passifs, en particulier les aciers inoxydables, l'amorçage des piqûres n'est pas l'étape limitant et déterminante pour la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [4].

- **Propagation des piqûres**

Pour les alliages d'aluminium, la réaction cathodique limite et contrôle le phénomène de corrosion par piqûres (amorçage et propagation). Un plus grand nombre de piqûres vont se former dans les alliages contenant du cuivre et/ou des composés intermétalliques cathodiques. Moins il y a d'éléments cathodiques (éléments d'alliages et/ou impuretés), meilleure est la résistance à la corrosion par piqûres. En l'absence de polarisation, seulement quelques piqûres vont se propager sur des échantillons isolés.

Pendant la propagation, la teneur en chlorures Cl^- des piqûres en cours de propagation augmente (parce que le transport du courant dans l'électrolyte est principalement assuré par le déplacement des ions les plus mobiles Cl^-) comme illustré sur la figure II.6.

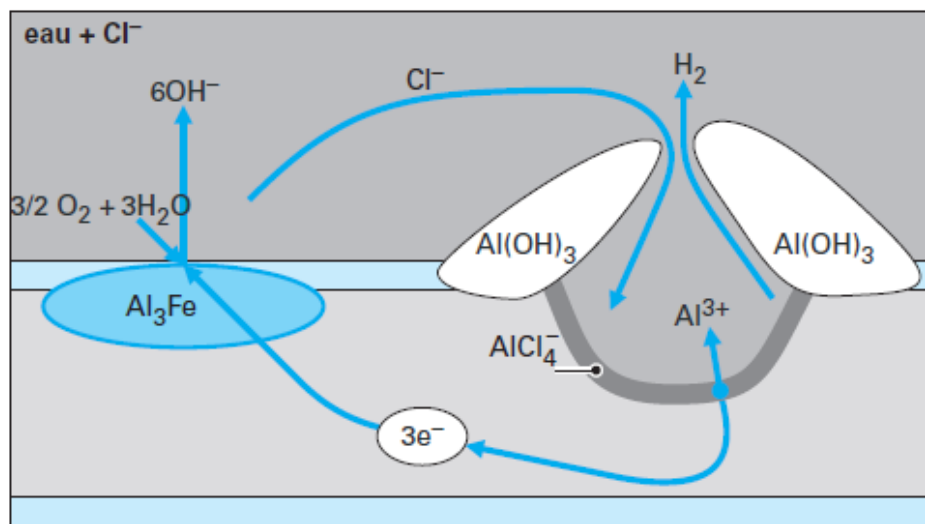


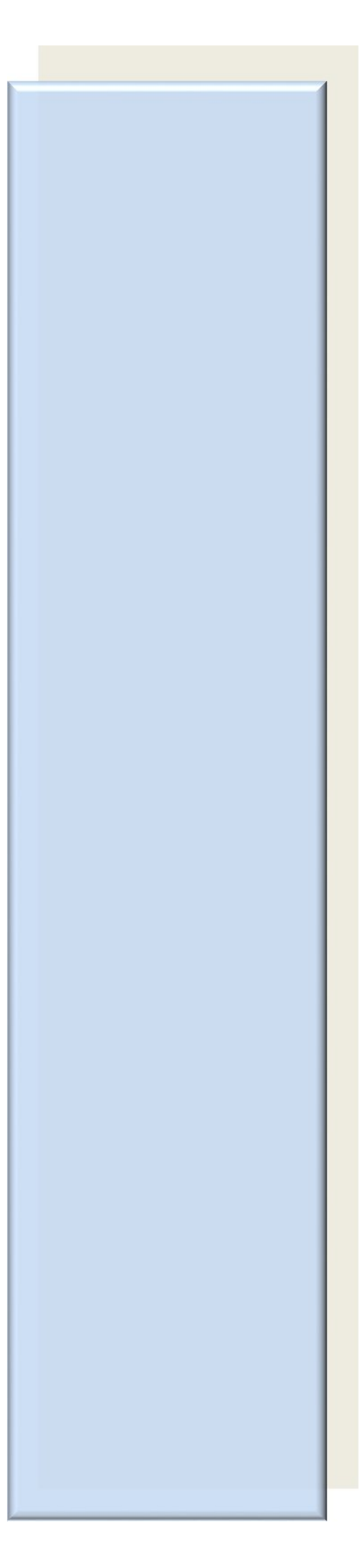
Figure II.6 : Propagation auto-catalytique des piqûres[4].

Dans une solution concentrée en Cl^- , une couche de complexe chlorurée se forme au fond des piqûres à la place de la couche passive. Cette couche de complexe soluble est une condition nécessaire à la poursuite de la propagation. Les ions Al^{3+} générés aux sites anodiques actifs vont s'hydrolyser dans le milieu neutre, ce qui consomme des ions OH^- et acidifie la solution à l'intérieur de la piqûre, puis précipitent dans le milieu neutre extérieur en formant un volumineux chapeau d'alumine au-dessus de la piqûre (figure II.6).

L'acidité et forte concentration en ions chlorures à l'intérieur des piqûres actives, contribuent à entretenir l'activité des piqûres. Pour cette raison on dit que le phénomène de corrosion par piqûres sur l'aluminium est un phénomène auto catalytique.

Par contre, les bulles d'hydrogène, formées par l'auto corrosion de l'aluminium dans la piqûre au contact de la solution agressive, contribuent, avec la diffusion, à limiter la formation d'une solution agressive concentrée à l'intérieur des piqûres actives.

La propagation des piqûres s'arrête quand le courant de corrosion décroît et ne peut plus renouveler assez vite la couche de complexe chlorurée en fond de piqûres. Le complexe est alors dissous et remplacé par la couche passive ; la solution agressive à l'intérieur de la piqûre va se diluer, c'est la fin de la propagation, la mort de la piqûre.



Chapitre III
Exploitation
des échangeurs
cryogéniques bobinés

Introduction

GL1Z est doté de six échangeurs cryogéniques qui sont principaux. Ceux-ci sont adoptés et intégrés dans le procédé de liquéfaction qui était licencié par APCI, pour la liquéfaction du gaz naturel. Cela est basé sur un cycle de pré-refroidissement avec le propane et refroidissement final avec le réfrigérant mixte MCR.

La liquéfaction du GNT est accomplie par ce réfrigérant mixte à travers les phases de condensation et enfin, un sous refroidissement dans les échangeurs cryogéniques. Les échangeurs bobinés de GL1Z sont anciens, à deux faisceaux chaud et froid. ils ont parmi les premiers équipements installés lors de la construction du GL1Z en 1975.

III.1. Exploitation des échangeurs cryogéniques bobinés

L'échangeur principal à serpentins est utilisé dans le procédé à réfrigérant mixte (MCR). Comme illustré sur la Figure III.1. En principe, d'autres types d'échangeurs peuvent également être employés dans ce procédé mais un des facteurs qui contribue à l'intérêt du procédé à réfrigérant mixte et sa compatibilité avec les grands échangeurs à serpentins. La conception du procédé et la conception thermique de ces échangeurs, sont basés sur des informations brevetées mises au point par le vendeur.

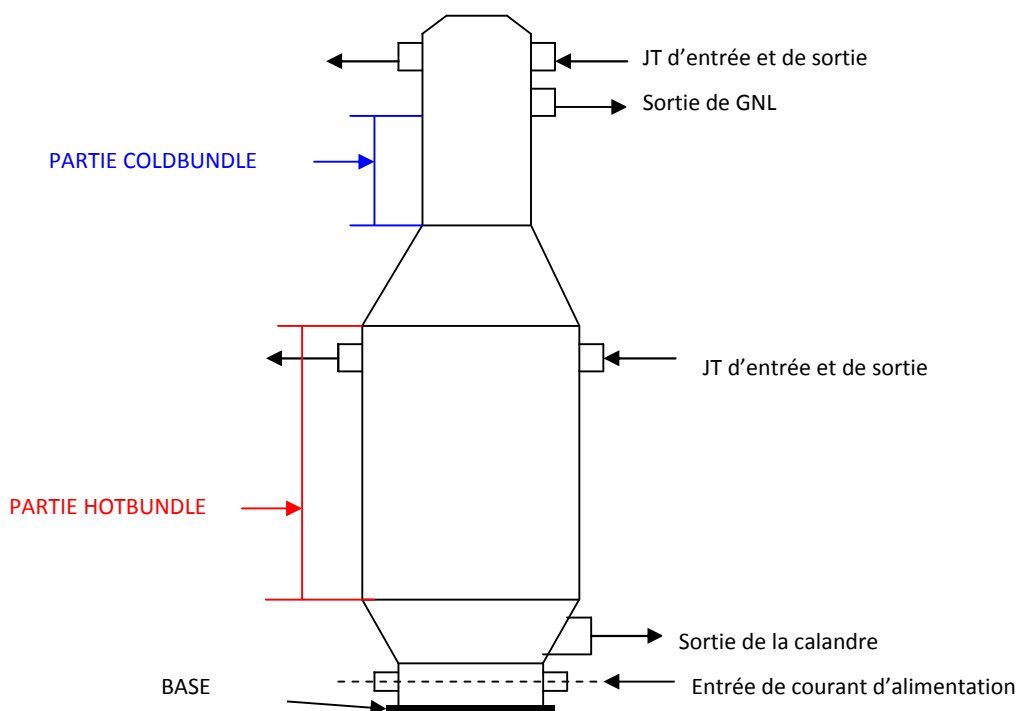


Figure III.1 :Schéma simplifié de l'échangeur bobiné.

a) Situation

Les échangeurs bobinés sont les équipements les plus importants dans chaque section de liquéfaction. Ils sont les cœurs du procédé de liquéfaction de GL1Z, ils sont initialement installés lors de la construction du complexe GL1Z, livrés typiquement par le constructeur Américain APCI. Ceux sont des équipements verticaux de 42,8 m de hauteur et 3.941 m de diamètre de la partie inférieur, et 2.286 m de la partie supérieur[13]. Le tableau III.1 rassemble les différentes caractéristiques de l'échangeur thermique E-520 installé au complexe GL1Z.

b) Rôle des échangeurs bobinés

Ils sont indispensables de la liquéfaction presque de la totalité du gaz naturel, Leur rôle principal consiste à transférer les frigories produites pendant de la détente du fluide frigorigé MCR à fin de liquéfier 96% du GNL par train.

Tableau III.1 : Caractéristiques de l'échangeur E-520 installé au complexe GL1Z[1].

Equipement	Echangeur cryogénique
Type d'appareil	double faisceau
Matériaux de fabrication	Calandre / Aluminium DWG 5083-0
	Plaques tubulaires / Aluminium DWG 5083-0
	Tubes de bobinage / Aluminium DWG 5083-0
	Fonds / aluminium 5083-0
	Support extérieur / aluminium 6061-T6
Constructeur	Air Product and Chemical Inc (APCI)
Lieu	Wilkes Brades P.O Box 600
Année de construction	1975
Année mis en service	1978
Poids de l'échangeur	129274 Kg
Poids de support	7552 kg
Poids total	136826 Kg
Hauteur	37948 mm
Volume	382 000 m ³
Diamètre faisceau calandre chaude max	3928 mm
Diamètre faisceau calandre froide max	2286 mm
Diamètre intérieur de jupe	3959 mm
Diamètre du siège de boulange	4356 mm
Nature du gaz contenu	GNT, MCRL et MCRV

c) *Fonctionnement*

L'échangeur cryogénique principal est de type "doublebundle", constitué de "hot bundle" et 'cold bundle'. Les deux parties sont constituées principalement des faisceaux de tube enroulés en spirales, verticalement superposés les uns sur les autres réparti en six faisceaux (multitubulaire à serpentin enroulés).

1. Circuit **GN** : s'occupe 2 faisceaux, intégrés dans partie chaud et froid.
2. Circuit **MCR** liquide : s'occupe 2 faisceaux, intégrés dans partie chaud.
3. Circuit **MCR** vapeur : s'occupe 2 faisceaux, intégrés dans partie chaud et froid.

La philosophie du fonctionnement se fait comme suit : GNT venant de la section de traitement du gaz à une température de -34°C et une pression de 37.5 bars pénètre avec les circuits de MCRV et MCRL dans le fond de ceci. La circulation de ces trois fluides se fait dans coté tubes du bas vers le haut. Le gaz naturel traité se refroidit dans la partie première jusqu'à une température de -100°C par la détente de fluide MCRL après le passage dans une vanne chaude FV-615. MCRL détendu est circulé dans coté calandre de la partie chaude avec une circulation contre-courant. GNT sortant de la partie chaude est partiellement liquéfié, pénètre ensuite la partie froide avec MCRV à fin d'avoir la température désiré celle de -158°C et une pression de 25 bars à l'effet de la détente de MCRV dans une vanne isenthalpique froide CRV-605.

III.2. ECHANGEUR DE CHALEUR CRYOGENIQUE E-520

L'échangeur de chaleur en aluminium enroulé de rouleaux est un échangeur à trois (3) faisceaux consistant en des tubes enroulés autour d'un noyau creux. Les tubes connectent aux feuilles-tubes aux deux bouts de chaque faisceau. L'échangeur à trois (3) circuits de tubes dans les faisceaux chaud et médian, un (1) pour alimentation et deux (2) pour réfrigérant mixte, et deux (2) circuits de tubes dans le faisceau froid, un (1) pour alimentation et un (1) pour réfrigérant mixte. Le courant provenant des feuilles-tubes d'alimentation et de réfrigérant mixte au fond du faisceau chaud et du dessus du faisceau froid est amené vers des tubulures sur la calandre de l'échangeur. Les feuilles-tubes de réfrigérant mixte au-dessus du faisceau chaud sont interconnectées avec les feuilles-tubes de réfrigérant mixte au fond du faisceau médian. Les feuilles-tubes d'alimentation et de réfrigérant mixte en vapeur au-dessus du faisceau médian sont interconnectées aux feuilles-tubes correspondantes au fond du faisceau froid. Le courant provenant des feuilles-tubes de réfrigérant mixte en liquide est amené vers une tubulure sur la calandre de l'échangeur.

Un gaz naturel à température approximative de (-33°C) entre dans le circuit d'alimentation au bout inférieur du faisceau chaud. Après avoir traversé le circuit d'alimentation du faisceau chaud, il sort du dessus du faisceau chaud par une tubulure dans la calandre de l'échangeur. Le gaz naturel passe vers une tour de lavage où les composantes du gaz naturel sont récupérées et renvoyées vers le système de fractionnement. Le gaz naturel rentre dans l'échangeur par une autre tubulure au bout inférieur du faisceau médian. Le gaz naturel sort du dessus du faisceau froid en forme de gaz naturel liquéfié (GNL) à température approximative de (-148°C) .

Le refroidissement de l'alimentation dans le circuit de tubes est accompli par écoulement à contre-courant de réfrigérant mixte au côté-calandre.

Cet écoulement au côté-calandre de réfrigérant mixte refroidit également le réfrigérant mixte dans les circuits de tubes [20].

III.2.1. Détails du type de construction

Les échangeurs à serpentins utilisés pour la production de GNL, sont généralement de 2 à 4 mètres de diamètre, sont composés de couches de tubes d'aluminium enroulés comme un fil ou un câble autour d'une bobine.

La construction commence par un calibre d'environ 0,6 à 1 mètre de diamètre. Tout d'abord, une couche de tubes d'aluminium de 9,5 ou de 12,7 mm de diamètre est enroulée sur le calibre dans le sens des aiguilles d'une montre et des fils ou bandes d'écartement d'environ 1/16" de diamètre (ou d'épaisseur) sont placés sur cette première couche de tubes ; ensuite, une deuxième couche de tubes est enroulée dans le sens contraire des aiguilles d'une montre. Cette construction est suivie de couches supplémentaires d'éléments d'écartement et de tubes en alternation jusqu'à atteindre un diamètre total pouvant aller jusqu'à 4 mètres. Le diamètre est généralement limité par l'encombrement d'expédition et la capacité des installations de fabrication.

Typiquement, les tubes d'un échangeur à serpentins sont disposés en spirale à un angle d'entre 5 et 10° et la longueur des tubes est d'environ 30 à 60 mètres. Chaque couche est composée d'un nombre de tubes parallèles pouvant atteindre 200 dans la couche extérieure et un minimum de 30 tubes dans la couche intérieure. Au total, un seul échangeur peut contenir jusqu'à 20 000 tubes, tous reliés à des plaques tubulaires installées aux deux extrémités [2].

En raison de très grand nombre de tubes en parallèle qui forme les couches de l'échangeur, il est possible de concevoir l'échangeur à serpentin de manière à permettre l'écoulement d'un grand nombre de courants dans le même sens ; l'échangeur à serpentin normal contient donc un certain nombre de tubes transportant le courant d'alimentation et d'autres tubes transportant les courants MCR, tous ces produits s'écoulant en parallèle dans un même échangeur en même temps. A titre d'exemple, il peut y avoir 9 000 tubes pour le gaz d'alimentation, 3 000 tubes pour le MCR gazeux et 3 000 tubes pour le MCR liquide. Sur la base de cette supposition, la couche extérieure comporte 120 tubes pour gaz d'alimentation, 40 tubes pour MCR gazeux et 40 tubes pour MCR liquide.

III.2.2. Considérations relatives au Procédé et à la Conception Thermique

De nombreux facteurs doivent être pris en compte pour arriver à la conception optimale de l'échangeur cryogénique principal d'une unité de base de GNL. La plupart des facteurs de conception étant liées entre eux, un ordinateur numérique est invariablement utilisé pour effectuer les calculs nécessaires.

Les facteurs de conception les plus importants sont :

- **Données thermo- physiques** : celles-ci comprennent les données d'équilibre vapeur- liquide et les données d'enthalpie.
- **Propriétés de transport de fluide** : chaleur spécifique, densité, viscosité et conductibilité thermique
- **Transfert thermique**
- **Écoulement des fluides**

La figure III.1 schématise le diagramme général du fonctionnement de l'échangeur de chaleur cryogénique E-520 avec ses parties détaillées.

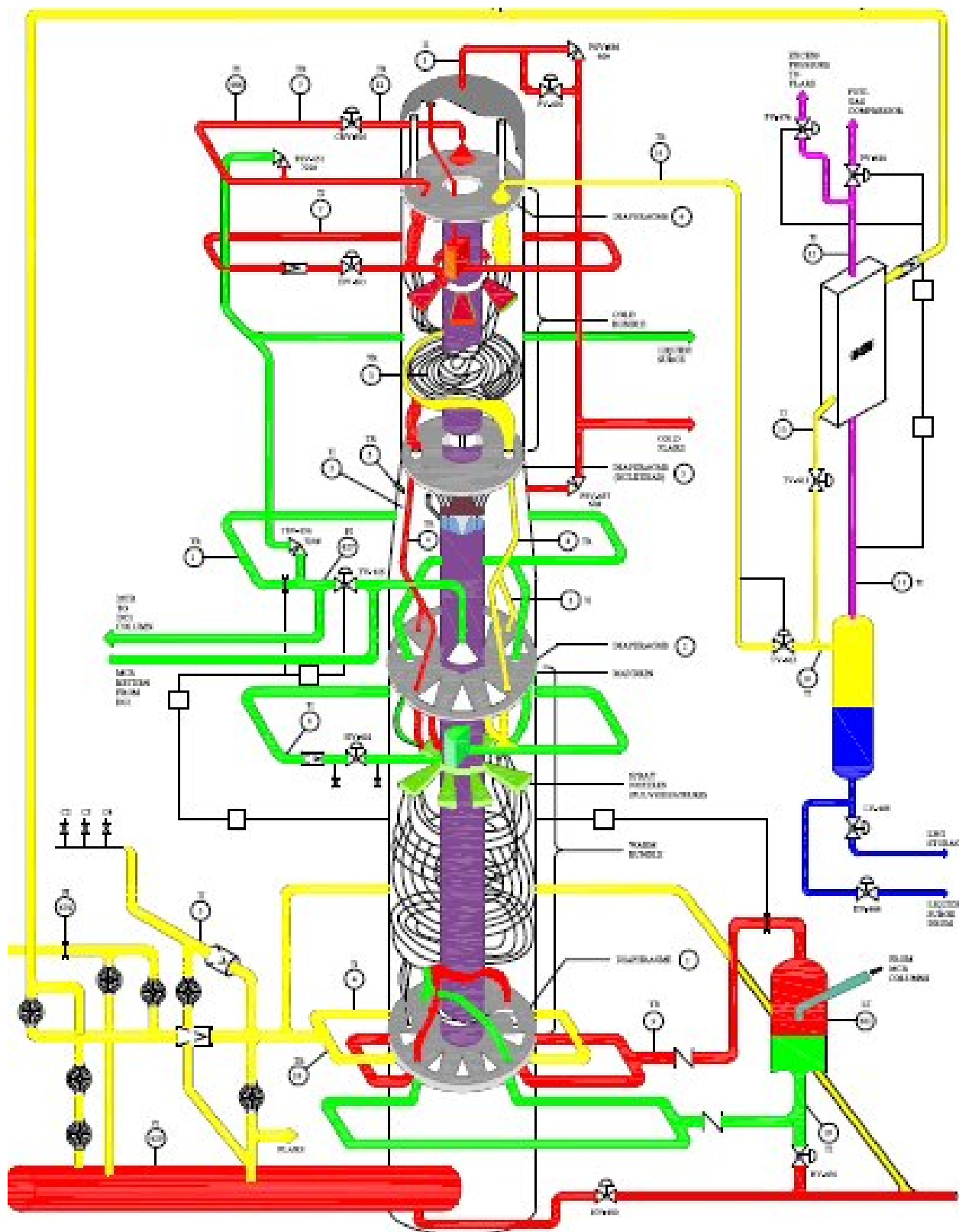


Figure III.2 : Diagramme schématique de l'échangeur principal[20].

L'échangeur de chaleur cryogénique principal est un équipement principal à l'usine de liquéfaction de gaz naturel (GNL), utilisé pour la liquéfaction du gaz naturel ayant certaines caractéristiques spéciales :

1. Echange thermique d'Intensive/excessive de GNL en kilowatt de (230 – 400).
2. Transfert thermique complexe : le transfert thermique à partir d'un (ou plusieurs) jet à très haute pression de gaz naturel ou plusieurs réfrigérant de basse pression.
3. Vibration et choc thermiques dans longue durée d'exploitation;
4. très grande différence de la température entre l'admission (-40°C) et la température de sortie (-162°C);
5. Fonctionnement à une température très basse (-162°C);
6. Efficacité élevée de transfert thermique;
7. Approche de température très basse (2 ou 3°C) pour maximiser le transfert thermique par unité de superficie;
8. Impliquer le changement de phase et le risque de la séparation de phase et la distribution appropriée;
9. Le gros risque de la fuite et la sûreté a relié l'issue de : gros risque de blocage / branchant.

III.2.3.Travaux de réparations effectuées

a) Procédure de l'intervention

L'intervention est prévue après une signalisation des anomalies graves, elle peut être généralement une fuite grave. La section d'inspection statique du service inspection qui s'occupe à ces équipements, afin de rédiger des rapports de suivi périodiquement et d'inspections préventives.

Les échangeurs cryogéniques principaux de GL1Z sont dotés par deux types d'interventions de réparation par le fournisseur APCI, suivant le contrat qui a été signé, y a une Intervention régulière et autre irrégulière. Celle qui est régulière est programmée d'une manière régulièrement pour une durée chaque 5 ans. Le complexe doit être en arrêt total pour inspecter tous les six échangeurs afin d'examiner l'état de ceux-ci. Et celle d'irrégulière, se fera quand les échangeurs cryogéniques fonctionnent en situation critique ou grave, due à la présence de plusieurs tubes en foyard à l'intérieur, dans ce cas le complexe devra faire un appel d'urgent au fournisseur APCI pour qu'il intervienne.

b) Procédure de réparation

Les échangeurs bobinés sont installés typiquement pour le GL1Z, appartiennent à leur constructeur, pendant une intervention les tests d'inspection généralement sont:

- Test isolement de l'équipement ;
- Test de présence de mercure et la décontamination par le mercure;
- Inspection visuelle à extérieur et l'intérieur;
- Tests pneumatiques, pour localiser les tubes en foyard;
- Tests ultrasons, pour déterminer épaisseur de la calandre et les tubes ;
- Test étanchéité pour les trous d'hommes.

c) Procédure du démarrage

Ces étapes de mise en service et mise en arrêt sont les plus importants pour garder bon état de ceux-ci. A partir d'une classification qui a été faite, nous pouvons définir une procédure générale sera appliqué pour un démarrage initial et aussi pour un démarrage après travaux. Pour les autres cas de démarrage, il sera nécessaire d'appliquer une partie de cette procédure selon l'état de la section :

Lavage à l'eau : il permet le nettoyage de la section. Le matériel fragile (pompe, vanne, instrumentation, etc.) sera démonté et protégé.

Lessivage aux produits chimiques: il permet de dégraisser et de passiver les tuyauteries neuves.

Rinçage : il enlève les traces des produits chimiques issus du lessivage

Soufflage à l'air : il permet d'éliminer les gros débris et la plus grande partie d'eau résultante du lavage. A partir de ce point, tout le matériel devra être en place vannes, soupapes, pompes, instrumentation, etc.) et les collecteurs de vapeur pourront être soufflés à la vapeur.

Inertage : il permettra d'éliminer l'oxygène contenu dans les circuits de la section et peut se faire de deux façons :

Inertage en continu : balayage en continu avec de l'azote vers l'atmosphère. Il est utilisé pour les conduites et le petit matériel.

Inertage en discontinu : c'est une série de mise en pression à environ 2 bars et de décompression à 0.5 bar jusqu'à ce que la concentration d'oxygène soit inférieure à 0.5 %. Il est utilisé pour les grandes capacités et les circuits compliqués.

Dégivrage : il permet d'éliminer toutes les traces d'humidité dans les circuits par un balayage avec du gaz sec et chaud à travers toute la section et sera évacué vers la torche.

Mesure du point de rosée : c'est la température de condensation du mélange GN et d'humidité. Plus la concentration en eau est importante, plus la température sera élevée. En pratique, -50°C (apparition de la 1^{ère} goutte de condensation) correspond à une concentration de 20 ppm d'eau à la pression de 2 bars.

Pressurisation : cette opération permet d'amener toute la section à la pression de service. Elle se fait par paliers pour permettre de vérifier les fuites sur la section.

Démarrage : permet d'amener la section aux paramètres de service, il doit s'intégrer dans la procédure de démarrage du train :

- Pour l'inertage de la liquéfaction : utilités en service.
- Pour le dégivrage : Le traitement de gaz devra être en service ou GNT d'un autre train.
- Pour le démarrage final : Le traitement du gaz de train concerné devra être en service.



Chapitre IV

Matériaux et méthodes expérimentales

Introduction

Cette étude a pour objectif de caractériser et comprendre ce phénomène d'endommagement de la tuyauterie interne de l'échangeur cryogénique E520, constituée de deux nuances d'alliages d'aluminium : 3003 et 5083. Les méthodes de caractérisation utilisées ont permis d'identifier les formes et les causes principales de défaillance dans les alliages d'Aluminium 5083 et 3003, ainsi que la relation entre la microstructure, la précipitation et les propriétés mécaniques.

La démarche utilisée a tout d'abord consisté en une caractérisation multi-échelles de ces alliages d'Aluminium, composition chimique et caractéristiques mécaniques. On a fait une étude économique et statistique rigoureuse sur ce problème. Puis on a réalisé une étude métallographique par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Dans un deuxième temps, une analyse numérique d'images est appliquée pour calculer le taux de piqûres de corrosion pour évaluer le risque de défaillance des installations. Les aspects mécaniques ont été réalisés par dureté et micro-dureté Vickers.

IV. 1. Diagnostique des problèmes d'exploitation des échangeurs cryogéniques

GL1Z, a rencontré de multiples problèmes d'exploitations de ces échangeurs depuis le démarrage initial, en 1978, et par conséquent l'apparition des contraintes qui ont perturbé le fonctionnement de la section de liquéfaction ce qui rendra difficilement son exploitation. Ils sont obligés d'appeler le fournisseur APCI pour la réparation de ces échangeurs, et de placer des bouchons afin d'assurer le bon fonctionnement de ceux-ci.

IV. 1. 1. Principaux problèmes rencontrés

Dans ces dernières années grâce à leur surface d'échange importante par unité de volume (dépassant les 1500 m² par m³). Les problèmes majeurs dans ces échangeurs cryogéniques ont été présentés par des endommagements, et défaillances principalement :

- Affaissement des tubes de bobinage du côté internes de "hotbundle", "coldbundle";
- Corrosion par le mercure ;
- Bouchages successif et irrégulier des tubes.
- Fuites du coté interne, situées principalement dans la partie chaude (côté haute pression),
- Fuites externes importantes au niveau de la partie chaude (HP), qui sont généralement des fissures dans la calandre externe.

GLIZ est doté de six échangeurs cryogéniques qui sont principaux. Ceux-ci sont adoptés et intégrés dans le procédé de liquéfaction qui était licencié par APCI, pour la liquéfaction du gaz naturel. Cela est basé sur un cycle de pré-refroidissement avec le propane et refroidissement final avec le réfrigérant mixte MCR.

La liquéfaction du GNT est accomplie par ce réfrigérant mixte à travers les phases de condensation et enfin, un sous refroidissement dans les échangeurs cryogéniques. Les échangeurs bobinés de GLIZ sont anciens, à deux faisceaux chaud et froid. ils ont parmi les premiers équipements installés lors de la construction du GLIZ en 1975.

L'échangeur principal à serpentins est utilisé dans le procédé à réfrigérant mixte (MCR). Comme illustré sur la *Figure III.1*. En principe, d'autres types d'échangeurs peuvent également être employés dans ce procédé mais un des facteurs qui contribue à l'intérêt du procédé à réfrigérant mixte et sa compatibilité avec les grands échangeurs à serpentins. La conception du procédé et la conception thermique de ces échangeurs, sont basés sur des informations brevetées mises au point par le vendeur.

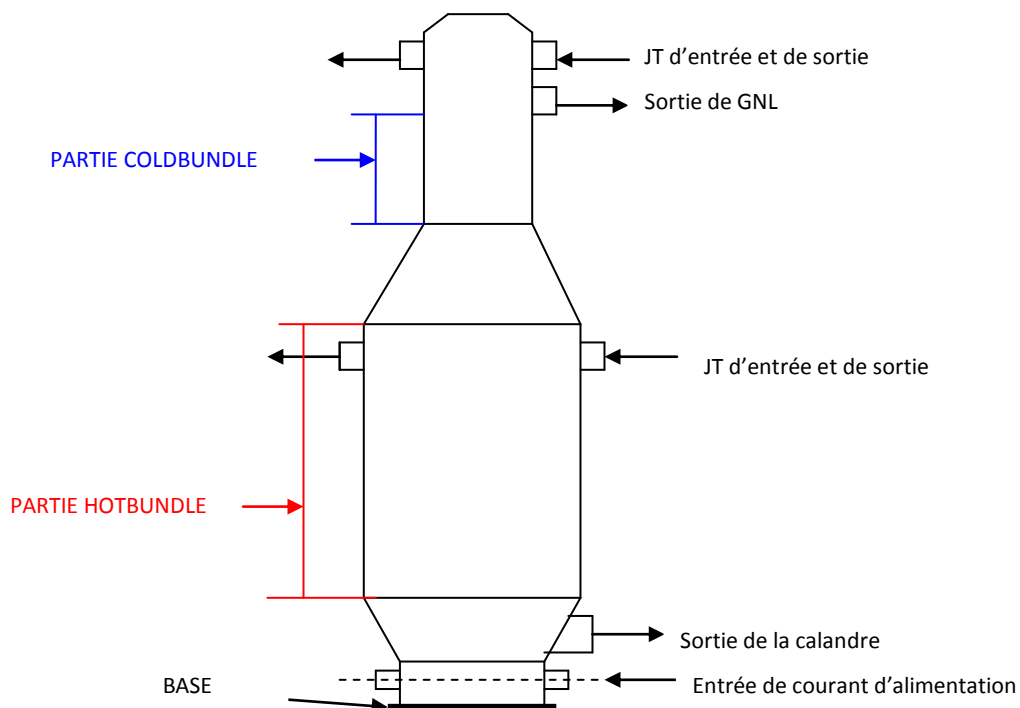


Figure III.1 : Schéma simplifié de l'échangeur bobiné.

a) Situation

Les échangeurs bobinés sont les équipements les plus importants dans chaque section de liquéfaction. Ils sont les cœurs du procédé de liquéfaction de GLIZ, ils sont initialement installés lors de la construction du complexe GLIZ, livrés typiquement par le constructeur

Américain APCI. Ceux sont des équipements verticaux de 42,8 m de hauteur et 3.941 m de diamètre de la partie inférieur, et 2.286 m de la partie supérieur[13]. Le tableau III.1 rassemble les différentes caractéristiques de l'échangeur thermique E-520 installé au complexe GLIZ.

b) Rôle des échangeurs bobinés

Ils sont indispensables de la liquéfaction presque de la totalité du gaz naturel, Leur rôle principal consiste à transférer les frigories produites pendant de la détente du fluide frigorifique MCR à fin de liquéfier 96% du GNL par train.

Tableau III.1 : Caractéristiques de l'échangeur E-520 installé au complexe GLIZ[1].

Equipement	Echangeur cryogénique
Type d'appareil	double faisceau
Matériaux de fabrication	Calandre / Aluminium DWG 5083-0
	Plaques tubulaires / Aluminium DWG 5083-0
	Tubes de bobinage / Aluminium DWG 5083-0
	Fonds / aluminium 5083-0
	Support extérieur / aluminium 6061-T6
Constructeur	Air Product and Chemical Inc (APCI)
Lieu	Wilkes Brades P.O Box 600
Année de construction	1975
Année mis en service	1978
Poids de l'échangeur	129274 Kg
Poids de support	7552 kg
Poids total	136826 Kg
Hauteur	37948 mm
Volume	382 000 m3
Diamètre faisceau calandre chaude max	3928 mm
Diamètre faisceau calandre froide max	2286 mm
Diamètre intérieur de jupe	3959 mm
Diamètre du siège de boulange	4356 mm
Nature du gaz contenu	GNT, MCRL et MCRV

IV. 1. 2. Causes probables de l'endommagement

Les principales causes d'incidents au niveau des tubes de ceux-ci sont :

a) Corrosion des tubes sous l'effet du mercure

Le mercure attaque très fortement l'Aluminium en présence de l'humidité et à température ambiante. A des températures très basses de l'ordre de -34°C , l'eau se trouve à l'état solide donc la vitesse de corrosion est nulle. Ceci sera risqué lors de réchauffage spontané de l'échangeur pendant les arrêts à longues durées là où il n'y aura pas la mise à froid.

b) Choc thermique

L'écart de température important entre les deux extrémités (-33°C et -162°C) de cet équipement donne des risques probants d'après un processus d'endommagement par déformation inélastique cyclique par fatigue thermique, qui est un phénomène répétitif conduisant à la détérioration progressive du matériau par des cycles alternés de refroidissement. Ce qui engendrera une fatigue thermique sous contraintes mécaniques à conséquence grave,

c) Existence de l'huile dans les tubes

Cette huile provoque le bouchage et l'éclatement des tubes qui provient généralement des compresseurs MCR, utilisée comme huile d'étanchéité.

d) Présence vapeur d'eau

L'eau peut être entraînée par le gaz naturel, si la déshydratation est non efficace, où après une longue période de service, la teneur résiduelle en eau dans le gaz sec (1 ppm) s'accumulera dans le fond de cet échangeur, et provoquera le bouchage des tubes. Autrement dit, la présence de vapeur d'eau peut provenir d'un dégivrage incomplet : humidité dans cet échangeur supérieur à 20 ppm. Ceci n'est pas purgé bien dans les points bas des lignes.

IV. 1. 3. Etude des cas

Les figures ci-dessous présentent des chiffres et statistiques sur ces échangeurs cryogéniques et leurs exploitations depuis le démarrage initial, nombre de tube bouchonnés, la surface d'échange réduite ainsi le taux de mercure et CO_2 trouvés.

Ces informations sont relevées à partir de *Gatior* logiciel de consultation des analyses de laboratoire installé depuis 1998 et les rapports d'inspections de l'APCI. On a fait des présentations sous forme de figures avec des interprétations.

LA figure IV.1 présente le nombre des bouchons qui ont été placés dans chaque intervention par le fournisseur APCI.

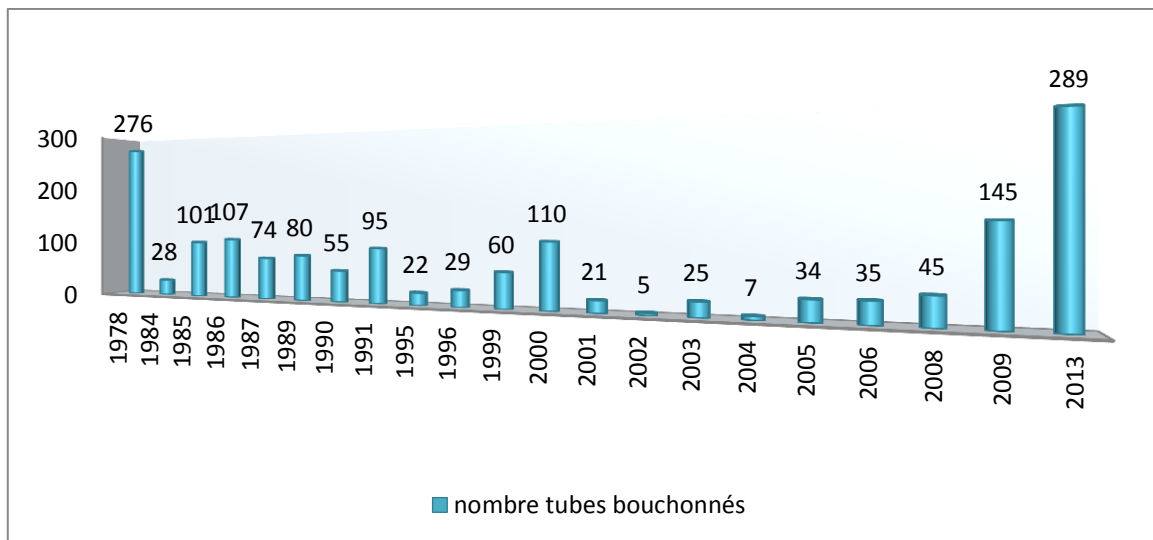


Figure IV.1 : Tubes bouchonnés dans l'intervention de l'APCI.

D'après ces résultats, on a constaté que les tubes bouchonnés dans chaque intervention de l'APCI au niveau du complexe GL1/Z est plus important dans en 1978 dû au problème rencontré à l'époque dans la section de déshydratation du gaz naturel pendant le démarrage initial et aussi important en 2009, et 2013 revient à plusieurs ouvertures irrégulières qui sont enregistrées dans le train 500, précisément dans l'échangeur cryogénique bobiné E-520.

La Figure IV.2 présente le nombre total des tubes bouchonnés pour chaque train de liquéfaction depuis le démarrage initiale en 1978 jusqu'à la dernière intervention de l'APCI en 2013 où j'ai assisté pendant mon stage de fin d'étude.

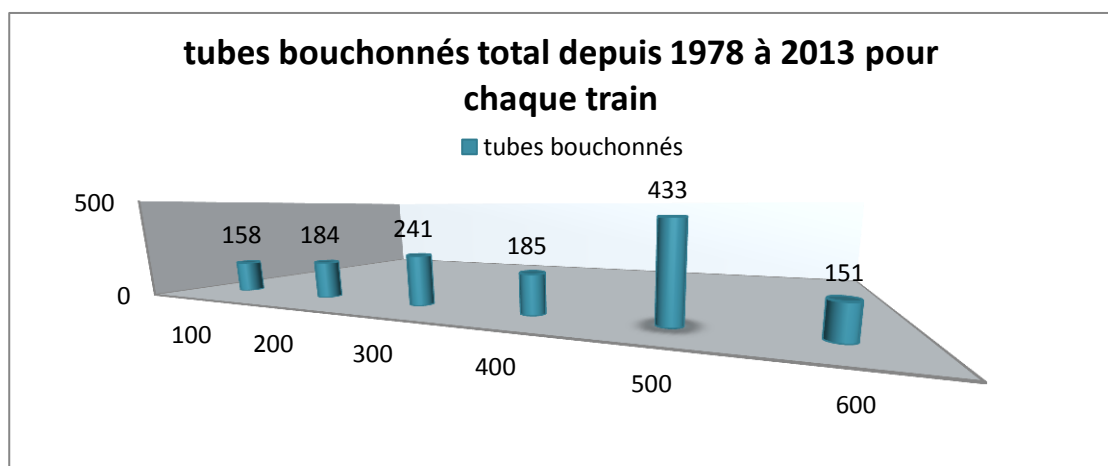


Figure IV.2 : Tubes bouchonnés de 1978 à 2013 pour chaque train.

D'après le nombre de tubes bouchonnés, on a pu calculer par suite la surface d'échange réduite pour chaque train présenté dans la figure IV.3 ci-dessous.

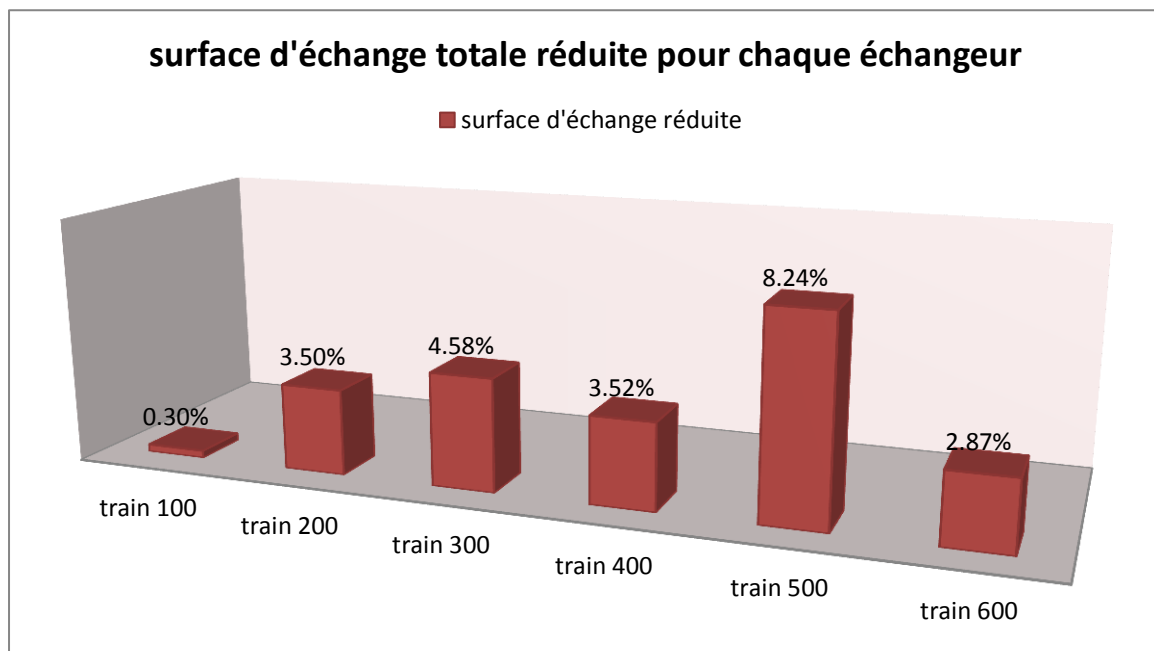


Figure. IV.3 : Pourcentage de la surface réduite en 1978 jusqu'à 2013 pour chaque train.

D'après les figures qui représentent la situation actuelle des échangeurs bobinés du complexe de GL1/Z. On constate que le train 500 est le plus touché et défaillant : présence d'une surface d'échange réduite celle de 8.24% correspondant à nombre 433 tubes bouchonnés à cause de la chronologie de démarrage adapté au complexe de GL1/Z.

Et on constate aussi que la partie chaude de l'échangeur bobiné E-520 est plus touchée par rapport à la partie froide, et la défaillance produite est due à sa position en bas de l'échangeur bobiné et l'écart de température de -43°C à -100°C qui favorise la solidification des impuretés entrainées par le GNT.

Ceci nécessite plusieurs interventions irrégulières des fournisseurs spécialement pour cet échangeur E-520, la chose qui a rendu sa réparation très coûteuse et difficile suite à de grands nombres d'interventions.

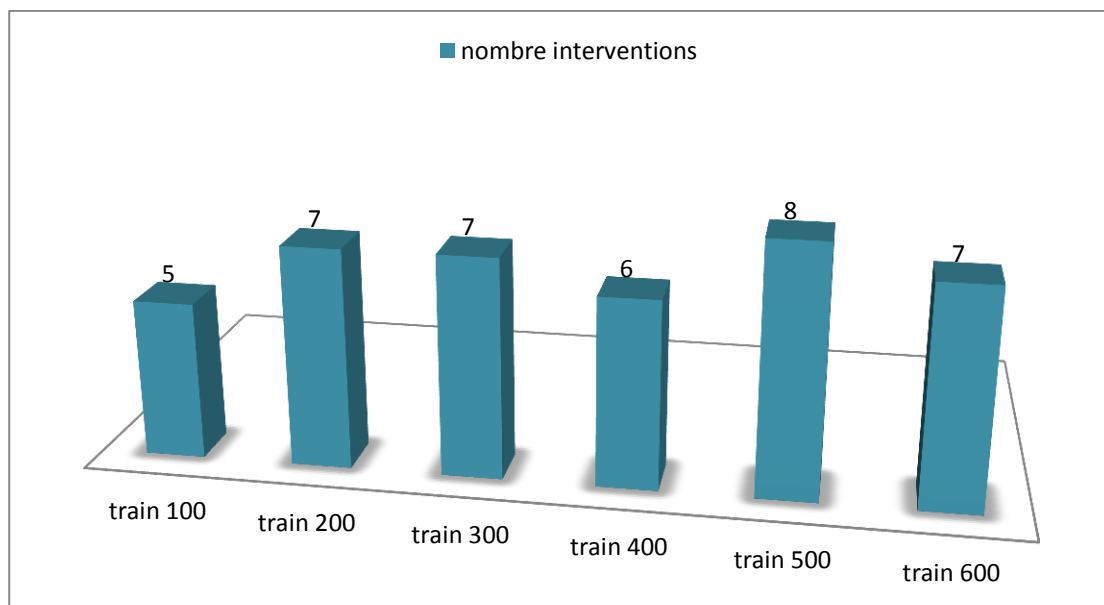


Figure IV.4 : Interventions irrégulières totales de l'APCI par train.

La figure IV.4 illustre le nombre d'interventions totales de l'APCI pour chaque train de GL1Z depuis le démarrage initial en 1978 jusqu'à 2013. Le train 500 a connu plusieurs interventions qui sont proportionnelles avec la surface d'échange réduite et contrairement pour les autres trains qui enregistrent un nombre d'interventions presque égale à celui de train 500 mais moins importantes.

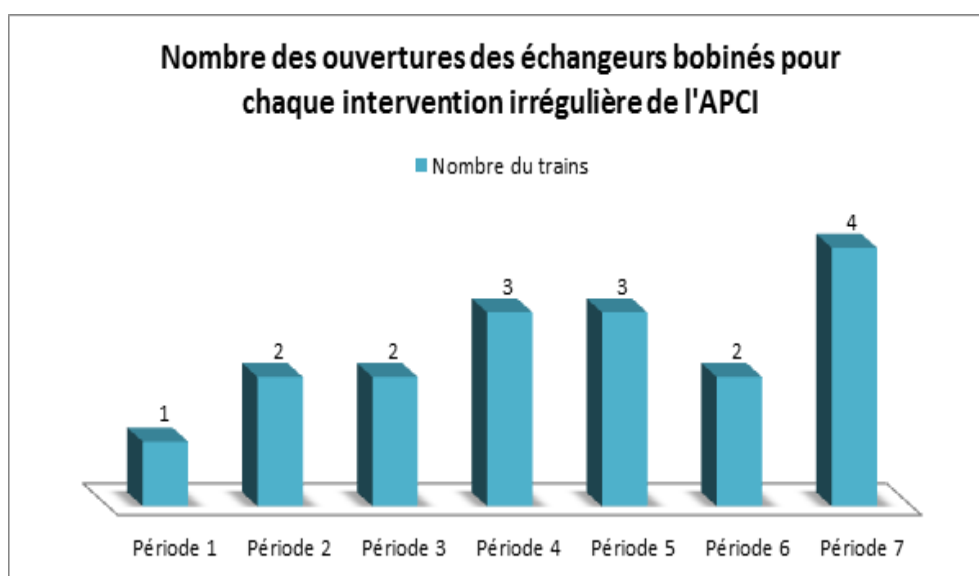


Figure IV.5 : Ouvertures des échangeurs bobinés de GL1Z pendant chaque intervention irrégulière par l'APCI.

D'après la figure IV.5, nous avons constaté que dans les 20 premières années d'exploitation des échangeurs bobinés qui correspond à quatre périodes, ces échangeurs sont moins inspectés par le fournisseur APCI : le nombre d'ouvertures ne dépassent pas 3 ouvertures par chaque intervention irrégulière; et contrairement à ces années récentes, et qui dépend de plusieurs facteurs influent sur l'endommagement de ces échangeurs bobinés qu'on va étudier après.

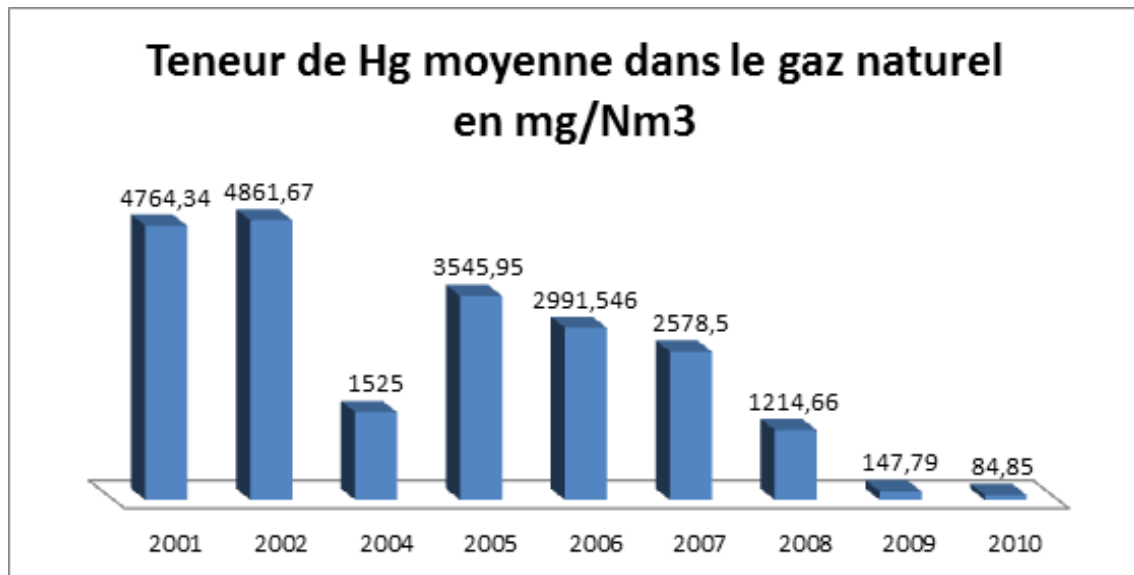


Figure IV.6 : Teneur de mercure dans le gaz naturel de GL1Z.

Le complexe de GL1Z a connu des variations importantes de la teneur de Hg dans sa charge du GN illustré sur la figure IV.6. Ils ont installé une unité de démercuration, en 1995, après la rénovation des installations par la compagnie Bechtel. Ceci permet d'extraire le Hg contenu dans la charge de GN à très faible teneur jusqu'à 1 micro ppm par l'adsorption gaz-solide en présence du charbon actif, afin d'assurer le bon fonctionnement et protéger les équipements cryogéniques qui sont construits à base d'aluminium, un matériau peu résistant à des basses températures, à la corrosion par le mercure en présence de l'eau et la température ambiante.

Mais à cause de l'accumulation de ces ppm de Hg, la grande vitesse et pression de fonctionnement, l'extraction de ce dernier est très difficile ; le mercure présente un problème réel pour le fonctionnement de ces échangeurs cryogéniques.

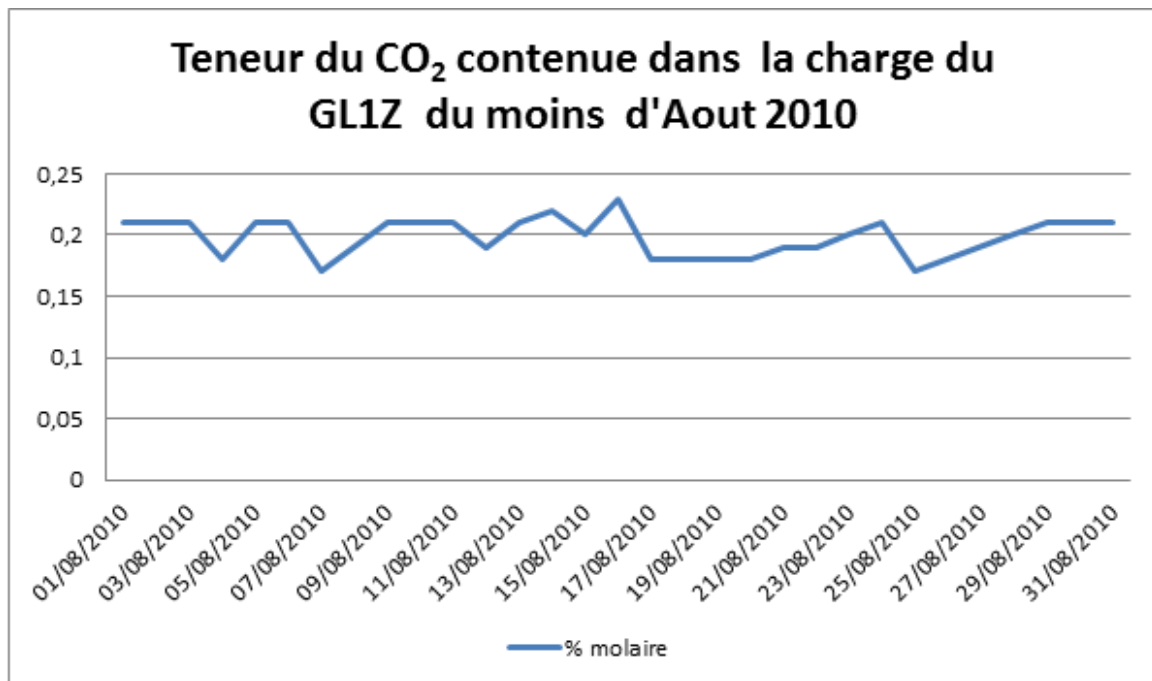


Figure IV.7 :Teneur du CO₂ contenue dans la charge de GL1Z du mois d'Aout

GL1Z, prévu depuis son démarrage initial, en 1978 une section de décarbonatation permet de débarrasser le CO₂ contenu dans la charge à une valeur inférieure à 90 ppm. Ceci était dimensionné à une teneur maximale de 0.32 % dans la charge. Cette opération se fait par un solvant chimique, celui de MEA à 15%.

D'après ces résultats d'analyses du mois d'Août de la figure IV.7, Nous n'avons constaté qu'il n'y a pas d'élévation importante de la teneur du CO₂ qui dépasse la valeur de conception de la section de décarbonatation donc, le risque majeur du bouchage des conduites. La section de liquéfaction et des tubes de E-520 est principalement revenu au facteur temps autrement dit, au phénomène d'accumulation de CO₂, après une longue durée d'exploitation. Ces données d'analyses retenues sont presque identiques depuis 1978.

IV. 1. 4. Conséquences des anomalies

Les échangeurs bobinés sont responsables à la totalité du GNL produit environ 96% alors s'il y a présence des défaillances et endommagements de ceux-ci. Il se produira des conséquences dans la section de liquéfaction telles que :

- Diminution de la quantité de GNL produit;
- Perturbation de la composition du réfrigérant de MCR;
- Augmentation de la pression dans la calandre de ces échangeurs;
- Augmentation de la pression du MCR;
- Augmentation les appoints vers MCR : ouverture les vannes appoints de C₂ en continu et la fermeture celle de C₁;
- Augmentation de l'autoconsommation du train due à l'instabilité de la section de liquéfaction.
- Perte de production de l'ordre de 3.76%, suite à non récupération du pouvoir frigorigère des vapeurs du GNL au niveau de ces échangeurs de gaz provenant de diazoteur;
- Envoi en continu d'une quantité moyenne de 25000 Nm³ des vapeurs du GNL vers la torche froide, ce qui augmentera l'appoint de gaz naturel vers le réseau de gaz combustible et par conséquent une augmentation de l'autoconsommation de 1%;
- Arrêt forcé du compresseur du gaz combustible, diminue la capacité de recouvrement des vapeurs du GNL issue de la zone de stockage.

IV.2. Présentation des matériaux étudiés

IV.2.1. Composition chimique et caractéristiques mécaniques de la nuance 3003

Nous avons retenu dans cette étude des échantillons de tubes de la partie froide dite « cold bundle ». Ce tube en alliage d'aluminium est de nuance 3003, modifié pour fournir résistance à rendement minimale de 48,26 MPa. Sa composition chimique, ses propriétés mécaniques sont données dans les tableaux IV.1 et IV.2 respectivement :

Tableau IV.1 :Caractéristiques mécaniques des tubes de nuance Al 3003.

matériau	Contrainte Admissible Max.(traction) MPa	Contrainte Ultime Min. spécifié MPa	Contrainte de rendement Min. Spécifié MPa
*SB-210-3003-0	32,18	96,53	48,26

Tableau IV.2: Composition chimique de tube de nuance 3003.

Elément	Quantité (%)
Si	0.6
Fe	0.7
Cu	0.05 - 0.2
Mn	1 - 1.5
Mg	0
Cr	0
Zn	0.1
Ti	0
Autres chacun	0.5
Autres globale	0.5
Reste Al	%

IV.2.2. Composition chimique et caractéristiques mécaniques de la nuance 5083

Le deuxième échantillon est pris de la partie chaude « hot bundle ». Cette partie est la plus sensible à l'endommagement dans l'échangeur E-520. Des tubulures en aluminium de nuance 5083 transportent le GNT à température voisine de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. La composition chimique et les caractéristiques mécaniques de ces tubulures sont données dans le tableau IV.3 et IV.4 respectivement :

Tableau IV.3 :Caractéristiques physiques des tubulures d'alliage Al 5083.

matériau	Contrainte Admissible	Contrainte Ultime	Contrainte de rendement
	Max.(traction) MPa	Min.spécifiéMPa	Min.SpécifiéMPa
SB-209-5083-0	68,95	275,79	124,11

Tableau IV.4 :Composition chimique de la tubulure d'alliage Al 5083.

Elément	Quantité (%)
Si	0,4
Fe	0,4
Cu	0,1
Mn	0,4 – 1
Mg	4 – 4,9
Cr	0,05 – 0,25
Zn	0,25
Ti	0,15
Autres chacun	0,5
Autres globale	0,15
Reste Al	

IV.2.3. Conditions de service

Les conditions de service des tubes sont données dans le tableau IV.5 suivant :

Tableau IV.5 :Conditions de service des tubes de l'échangeur principal E-520.

	alimentation	Réfrigérant Mixte-vapeur	Réfrigérant Mixte-liquide
Pression de service (bars eff)	33.4/45.0	38.3/47.2	41.2/47.2
Température de service(°C)	-33/-149	-31/-149	-31/-116
Pression de calcul Max (bars eff)	49.64	49.64	49.64
Température de calcul Max (°C)	66	66	66
Température de calcul Min (°C)	-173	-173	-173
Pression admissible max (bars eff)	49.64	49.64	49.64
Pression de service maximale à 66 °C (bars eff)	49.64	49.64	49.64
Pression d'essai pneumatique (bars eff)	74.46	74.46	74.46

IV.2.4. Prélèvement et découpage des échantillons

Les tubes qui ont été retenus sont de **400 mm** de longueur chacun, **4 mm** d'épaisseur pour les tubes d'alliage 3003 et **2 mm** d'épaisseur pour celui de 5083. Les figures IV.8 et IV.9 montrent des échantillons de tubes en alliage d'aluminium 3003 et 5083 respectivement ; Le premier tube étant prélevé de la partie froide de l'échangeur contrairement au deuxième tube de la partie chaude de l'échangeur qui se situe au bas de l'échangeur.



Figure IV.8 : tube en Al 3003.



Figure IV.9 : tube en Al 5083.

On a découpé ces échantillons dans une menuiserie d'Aluminium. La figure suivante montre le processus de découpage de ces tubes, on a découpé des morceaux de 10 mm de longueur et 10 mm de largeur suivant les deux directions longitudinale et transversale.



Figure IV.10 : Instrument de découpage des tubes d'aluminium.

Lors du prélèvement, des précautions doivent être prises pour ne pas favoriser une modification de la structure du métal, résultant soit d'un échauffement, soit d'une déformation de ce dernier entraînant un écrouissage.

IV.3. Etude métallographique

IV.3.1. Préparation métallographique

a) Enrobage à froid

Cette opération consiste à enrober les échantillons par une résine plastique thermodurcissante à froid afin de faciliter la manipulation de l'échantillon lors du polissage et de l'observation microscopique et de préserver l'échantillon des altérations chimiques extérieures.

b) Polissage

Le polissage se fait généralement en deux étapes :

- 1- Une abrasion avec des disques de papiers abrasifs dont la granulométrie est décroissante variant de 120P jusqu'à 1200P. Pour ces échantillons on a commencé le polissage à partir de papier 400P.
- 2- Un polissage de finition s'appliquant sur un papier feutre avec la poudre d'alumine mélangée avec de l'eau distillée. Et pour avoir un bon polissage on a utilisé des petites gouttes d'alumine 0,3 μ m sur le papier feutre avec une petite vitesse de rotation de disque de finition.

c) Attaque chimique

L'attaque chimique des alliages d'aluminium est nécessaire pour révéler les joints de grains et phases de nos échantillons. Elle se fait avec le réactif **Keller** (HF :2ml, HCl :3ml, HNO₃ :20ml, H₂O :170ml). A cause de manque de HF (acide fluorhydrique) on n'a pas pu attaquer chimiquement nos échantillons qui ont été observés sans attaque chimique après la finition.

IV.3.2. Observation au microscope optique

L'observation des microstructures a été réalisée à l'aide d'un microscope métallographique de marque **EUROMAX** qui permet l'observation des échantillons, avec différents grossissement. Ce microscope est connecté à un ordinateur muni d'une caméra numérique, en utilisant le logiciel de traitement d'image **Image Focus**. Nous avons obtenu des images à différents grossissements qui sont obtenus avant et après polissage et sans attaque chimique pour révéler l'état de surface et les éventuels défauts.

IV.3.3. Traitement et analyse d'images numériques

a) Analyse numérique de structure

Pour l'analyse des structures numériques issues d'observation microscopique, nous avons utilisé le logiciel *ImageJ*. La figure IV.11 résume les différentes étapes utilisées. Elle commence par la transformation de l'image initiale en image binaire utilisé pour le seuillage à partir de l'histogramme des niveaux de gris (*threshold*). Sur une image binaire on peut utiliser trois informations essentielles de chaque point de mesure : sa valeur (0 ou 1) et ses deux coordonnées (x , y). Les résultats de chaque analyse sont présentés sous forme de tableau de mesure où chaque ligne comporte les valeurs individuelles pour une piqure. On peut sélectionner plusieurs paramètres avant d'appliquer la mesure comme l'illustre le tableau IV.6.

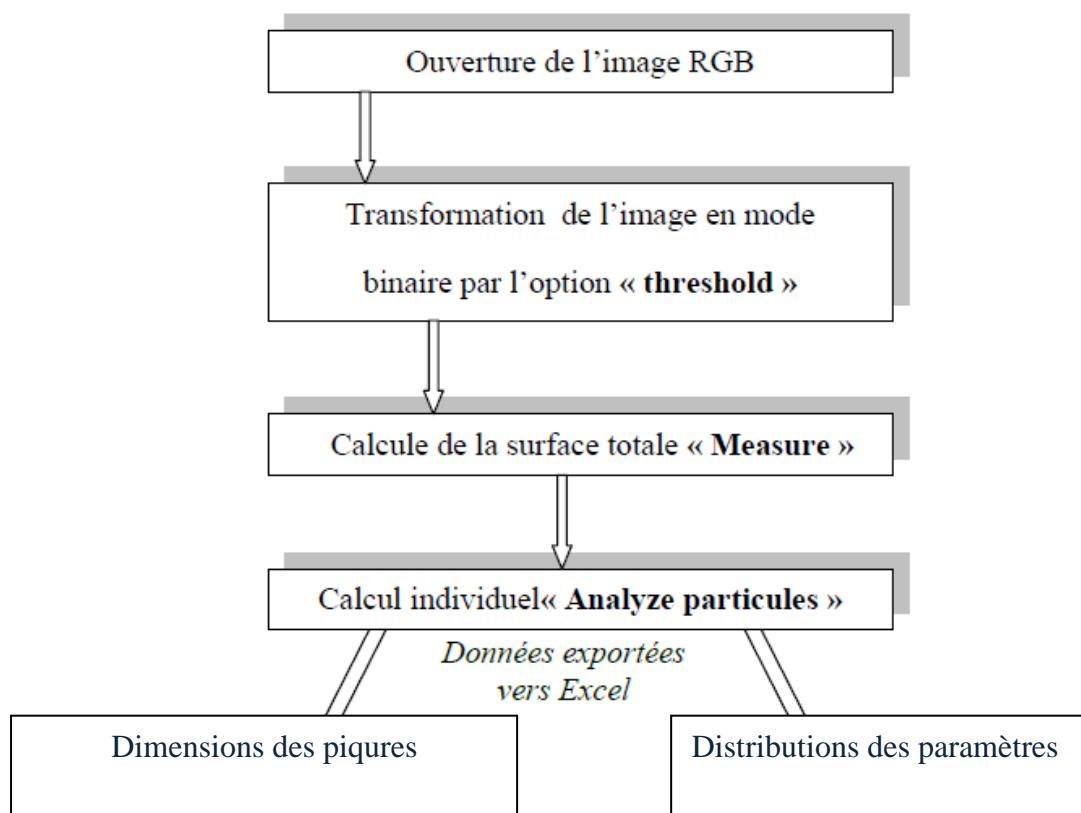


Figure IV.11 : Résumé des différentes étapes de mesure par analyse d'images.

Tableau IV.6 : Paramètres de mesure par analyse d'images.

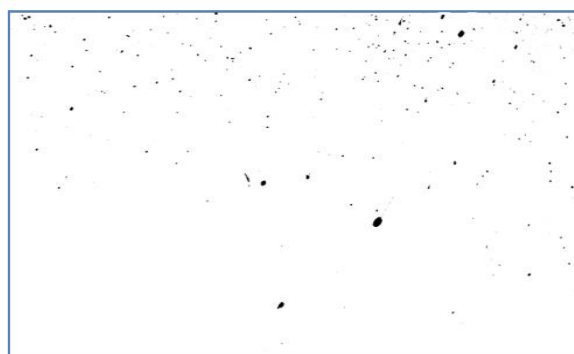
Paramètre	Description
<i>Surface (en pixel carré)</i>	<i>Nombre total de pixels détectés dans le grain.</i>
<i>XM , YM (en pixels)</i>	<i>Coordonnées du centre de la piqûre.</i>
<i>Périmètre (en pixels)</i>	<i>Longueur totale du périmètre du grain.</i>
<i>Diamètre de Feret(en pixels)</i>	<i>C'est le diamètre de rectangle qui cadre l'objet identifié comme piqûre.</i>
<i>FeretX(en pixels)</i>	<i>La largeur du rectangle encadrant la piqûre.</i>
<i>FeretY(en pixels)</i>	<i>La longueur du rectangle.</i>
<i>FeretAngle(en degré)</i>	<i>L'angle pour repérer le diamètre deFeret.</i>

b) Calculs des dimensions des piqûres

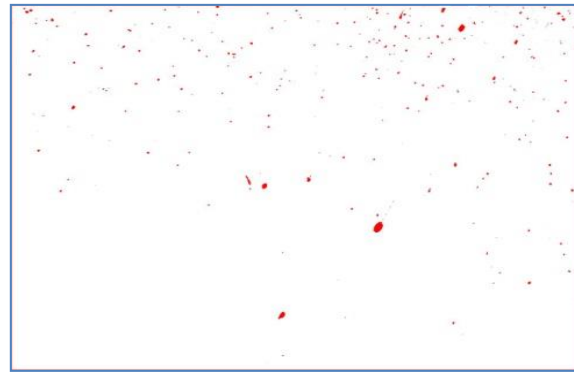
La détermination des dimensions des piqûres de nos échantillons est effectuée par analyses d'images représentant l'état de surface non attaqué selon les deux sens, longitudinal et transversal du tube, au grossissement 100. Le logiciel utilisé *ImageJ* permet de distinguer les piqûres à partir du contraste des micrographies sous microscope optique, comme l'illustre la figure IV.12.



a) Image initiale



b) Image traitée

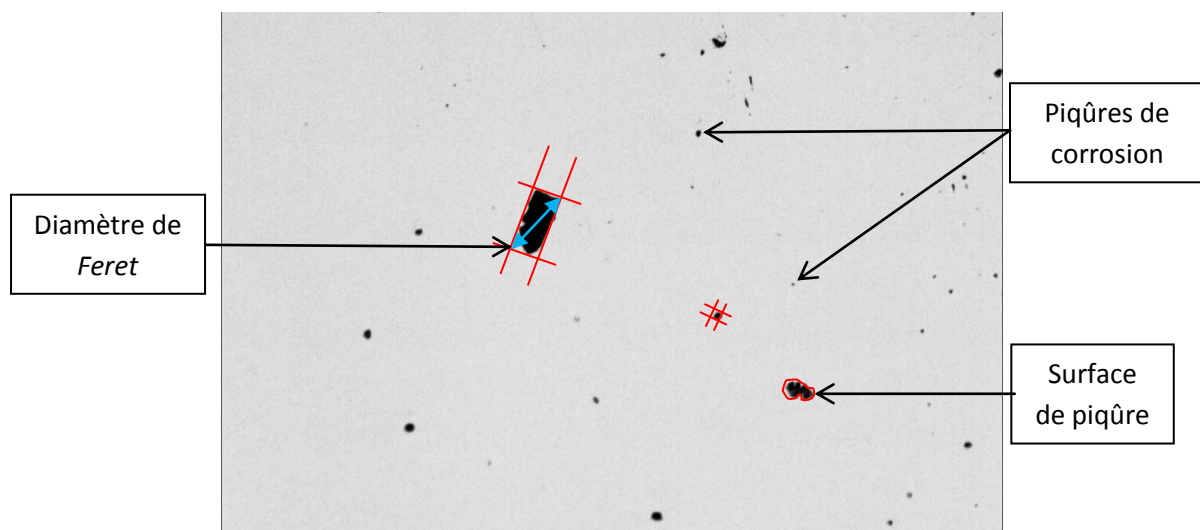


c) Piqûres repérés

Figure IV.12 : Traitement d'images pour repérer les piqûres.

Le calcul fournit un tableau des valeurs pour chaque piqûre (figure IV.13). Les paramètres étudiés sont :

- *Selon le sens longitudinal* : la surface (en pixel²), le diamètre de *Feret* (pixel)
- *Selon le sens transversal* : la surface de profondeur (en pixel²), la profondeur (pixel)

**Figure IV.13** : Dimensions de piqûres calculées par analyse d'images.

IV.4. Etude statistique des données sur la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium 3003 et 5083

La corrosion par piqûre est l'une des formes de corrosion la plus rencontrée dans des alliages 3003 et 5083. Elle touche tous les matériaux et se place dans un contexte économique important. Elle se manifeste sur la structure engendrant sa détérioration en particulier en présence des sollicitations mécaniques.

On a caractérisé ce phénomène par l'application des méthodes statistiques pour la prévision des valeurs extrêmes. Cette caractérisation est souvent faite via l'estimation de la valeur de profondeur maximale des piqûres afin d'évaluer le risque de perforation de la structure.

$$F_X(x) = \mathbb{P}(X \leq x),$$

Pour étudier la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium, on a mesuré les profondeurs de piqûres sur échantillons corrodés. Cela résulte du comportement particulier de l'aluminium. L'amorçage des piqûres n'est pas l'étape déterminante, c'est la propagation plutôt que l'amorçage qui contrôle le phénomène de corrosion par piqûres.

On a utilisé des coupes transversales pour mesurer la profondeur des piqûres, nous avons mis au point une méthode de calibrage de la couleur des taches en épaisseurs équivalentes de métal pour mesurer la profondeur des piqûres. Ensuite, on calcule l'épaisseur des piqûres en convertissant les dimensions de pixel en μm .

On a calculé pour chaque nuance et pour chaque sens de prélèvement, les profondeurs de piqûres en utilisant cette méthode de calibrage qui sont par la suite, analysées avec la méthode statistique.

- **Calcul de la moyenne** : pour un élément X , la moyenne est :

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

Où \bar{X} est la moyenne arithmétique est la somme des valeurs de la variable divisée par le nombre d'individus.

- **Calcul de l'Ecart-type** : une mesure de dispersion de données, noté « σ_X ». Elle est définie comme la racine carrée de la variance ou de l'espérance mathématique d'une variable X :

$$\sigma_X = \sqrt{E[(X - E[X])^2]} = \sqrt{E[X^2] - E[X]^2}$$

- **Tracé de l'histogramme de la fonction de distribution de chaque paramètre**

On appelle fonction de répartition d'une variable aléatoire réelle X , la fonction F_X qui à tout réel x associe :

La fonction de répartition correspond à la distribution des probabilités cumulées, le plateau atteint par la fonction de répartition correspond à la valeur de probabilité.

L'histogramme est un graphique fréquemment utilisé, notamment pour résumer des données discrètes ou continues mesurées dans une échelle d'intervalle. Il est souvent employé pour montrer les caractéristiques principales de la distribution des données de façon pratique.

- **Méthode d'estimation par la méthode Gumbel**

L'objectif de l'application de la méthode de *Gumbel* est d'arriver à estimer la durée de vie de la tuyauterie en Aluminium des deux nuances 3003 et 5083. Cette étape de calcul est très importante pour avoir une approche préventive sur les risques majeurs d'endommagement au niveau des tuyauteries internes qui sont la partie la plus sensible de l'échangeur E520.

Les étapes d'application de cette méthode se résument dans ce qui suit : décomposer la surface étudiée en n blocs d'analyses de même taille et d'en choisir aléatoirement m (figure IV.14). Sur chacun de ces m blocs, la valeur de la profondeur maximale est retenue. Les m valeurs maximales retenues sont utilisées pour estimer les paramètres de la loi de Gumbel par une des méthodes d'estimation.

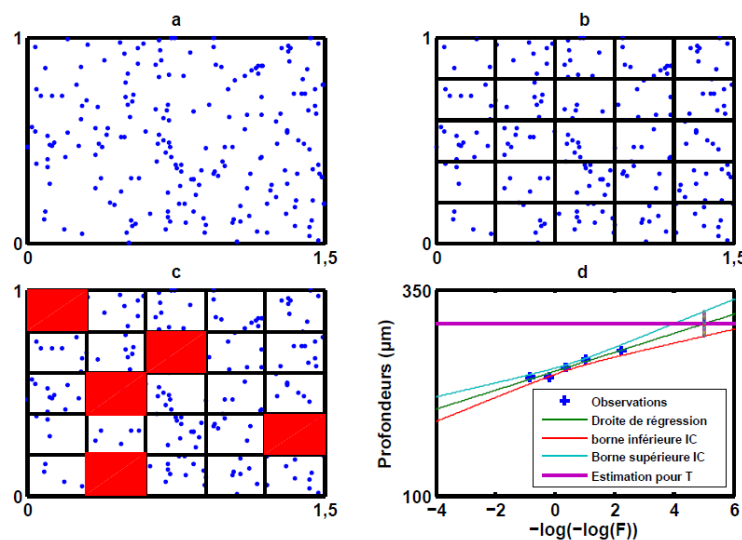


Figure IV.14 : Illustration des étapes de la méthode de Gumbel avec comme méthode d'estimation des paramètres la régression linéaire, (a) Surface étudiée (b) Découpages en N blocs (c) Choix aléatoire de n blocs parmi N ($n=5$) (d) Estimation et droite de régression[21].

La profondeur de piqûres est habituellement mesurée avec la vismicrométrie d'un microscope optique en focalisant sur la surface plane non corrodée, puis sur le fond de la piqûre. Cette méthode permet une mesure précise, mais elle est pénible pour l'opérateur ce qui limite le nombre de mesures sur l'échantillon.

IV. 5. Caractérisation mécanique des alliages 3003 et 5083

IV.5.1. Essai de Dureté Vickers

Les essais d'indentation évaluent la "macro-dureté" du matériau en mesurant la pression de contact pendant l'enfoncement d'un inventeur. La dureté est calculée après l'essai, par mesure de la surface de l'empreinte en fonction de la charge appliquée. Le résultat obtenu s'exprime dans une unité liée à la géométrie du pénétrateur (figure IV.15).

Dans notre étude, nous avons utilisé un pénétrateur pyramidal de type Vickers schématisé sur la figure III.10. La machine de dureté est de marque INNOVATEST NEXUS 7000 qui permet de convertir et d'afficher la valeur de dureté sur un écran LCD. Avant la mise en œuvre, les deux faces de l'échantillon sont parallèles et la surface est poli jusqu'au grade 1200.

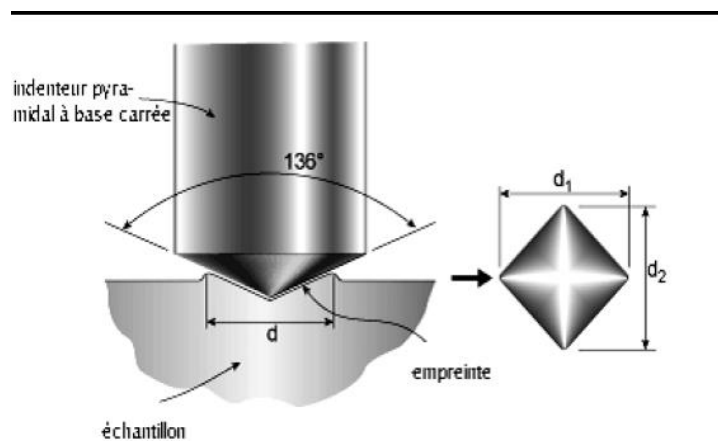


Figure IV.15 : Pénétrateur de type Vickers et géométrie de l'empreinte.

L'estimation de la dureté est effectuée via la relation suivante :

$$H = 0,102 \times F / A$$

Avec : F la force de l'essai en newton ;

A la surface de l'empreinte en mm² ;

Le facteur 0,102 est pour convertir l'unité en système international (SI).

L'équation est simplifiée dans le cas de l'essai de dureté Vickers par :

$$H = 1884,4 \times P / d^2$$

Avec : P la charge en Kgf ;

IV.5.2. Essai de micro-dureté HV

L'essai de micro-dureté consiste à appliquer sur une éprouvette à mesurer un pénétrateur sous une charge d'appui réduite. Nous avons utilisé un micro-duromètre de marque **Mitutoyo** HM 100 (Figure IV.16).

La taille de l'empreinte est tributaire de la charge appliquée. Les conditions opératoires de la caractérisation par micro-dureté sont : charge pondérale utilisée : 5gf et durée : 15 secondes. La surface testée a été soigneusement polie jusqu'à l'état miroir.



Figure IV.16 : Machine de micro-dureté utilisée dans notre étude.

V. 1. Etat de surface initial des tubes

L'examen d'état de surface de tube en alliage 3003 et 5083 a donné les micrographies des figures V.1 et V.2. On constate un état endommagé et on arrive à distinguer plusieurs formes de dégradation, essentiellement des stries dans le sens longitudinal du tube.

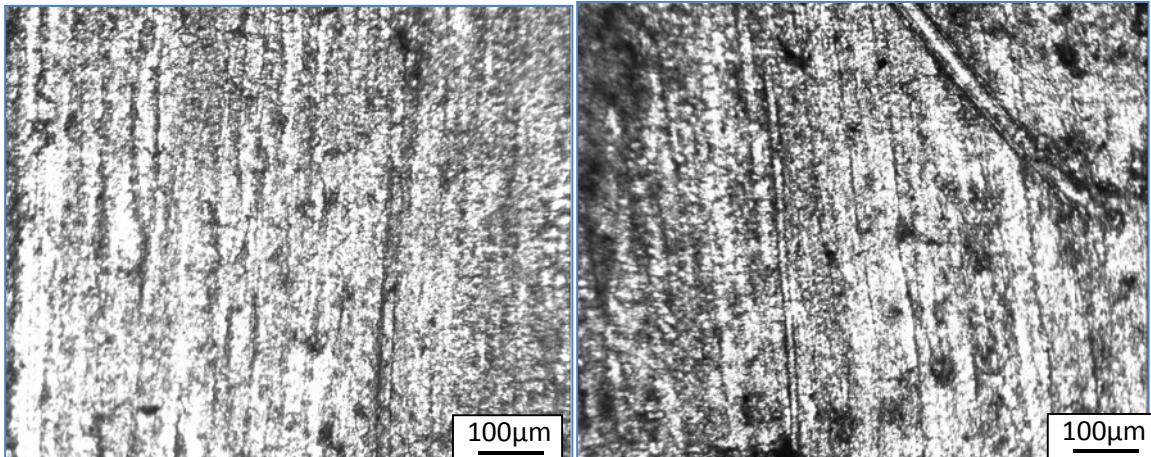


Figure V.1 : Etat de la face interne du tube en alliage 3003.

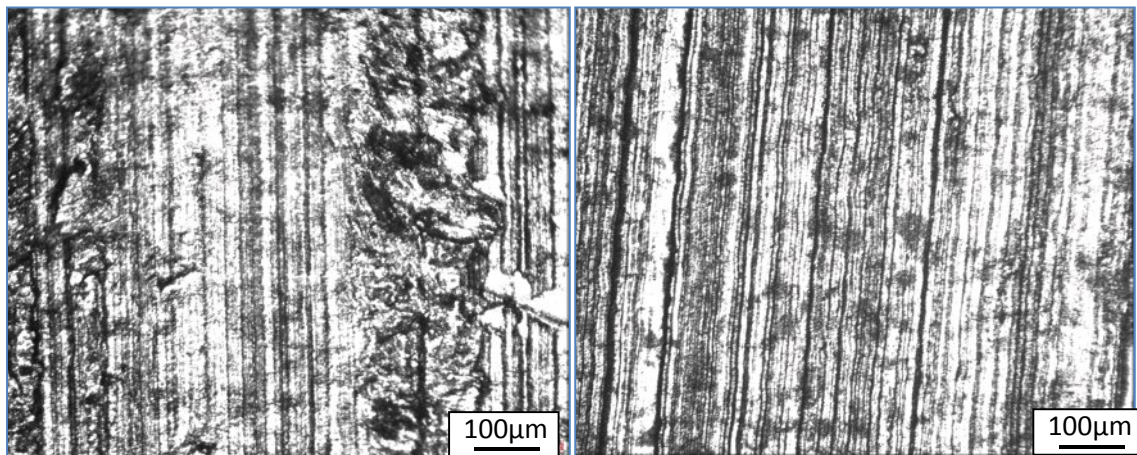


Figure V.2 : Etat de la face interne du tube en alliage 5083.

Ces stries sont dues à l'érosion par la circulation du fluide. Aussi, on distingue des cavités réparties aléatoirement qui correspondent à des piqûres de corrosion. Les mécanismes de dégradations possibles sont l'usure et la corrosion-érosion.

V. 2. Résultats de l'observation sans attaque de l'alliage 3003

Les figures suivantes présentent l'observation microscopique de l'alliage 3003 à l'état poli. Grâce au réglage de contraste des images, on arrive à distinguer clairement les piqûres de corrosion ayant une taille et une répartition aléatoire. Le sens transversal présente de très petites piqûres en très grand nombre. Tandis que selon le sens longitudinal, les piqûres semblent de plus grande taille et moins nombreuses.

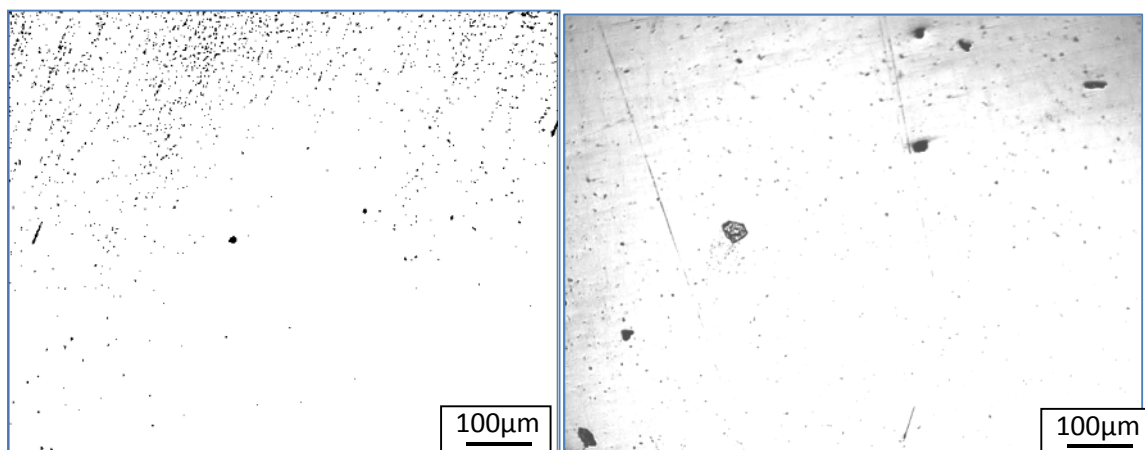


Figure V.3 : Structure de la coupe transversale de l'alliage 3003

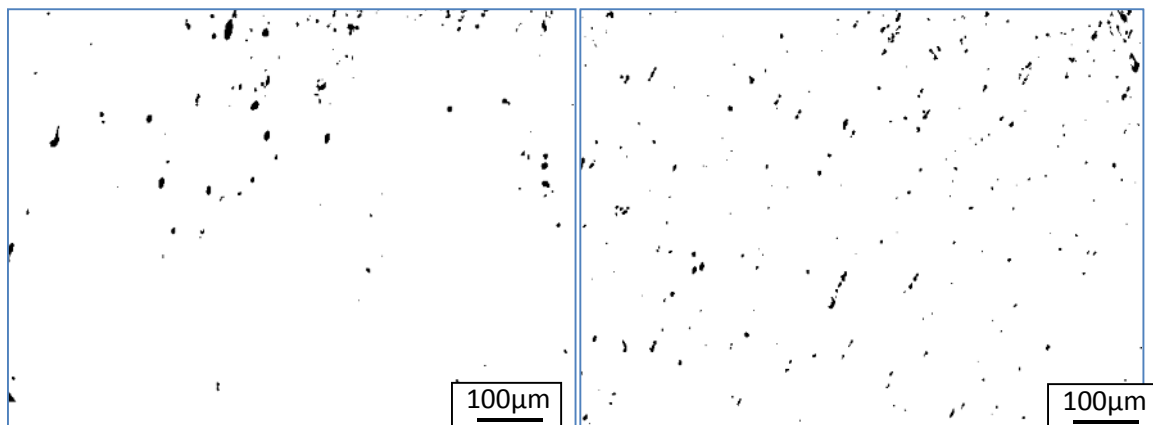


Figure V.4: Structure de coupe longitudinale de l'alliage 3003.

V. 3. Résultats de l'observation sans attaque de l'alliage 5083

Les figures Figure V.5 et Figure V.6 présentent l'observation microscopique de l'alliage 5083 à l'état poli. Dans le sens longitudinal, on arrive à distinguer plusieurs piqûres de corrosion présente de très petites piqûres. Dans le sens transversal, les défauts observés correspondent à la propagation des piqûres en profondeur.

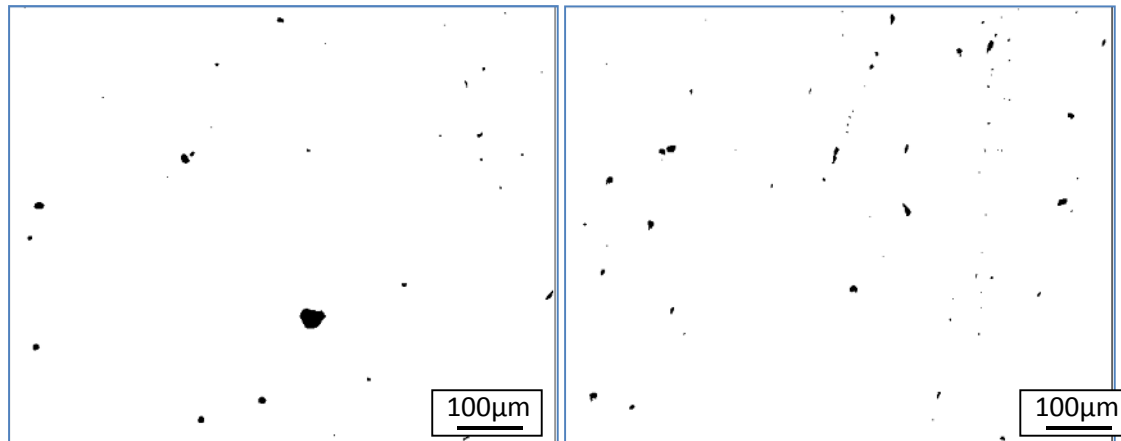


Figure V.5: Structure de la coupe longitudinale d'alliage 5083.

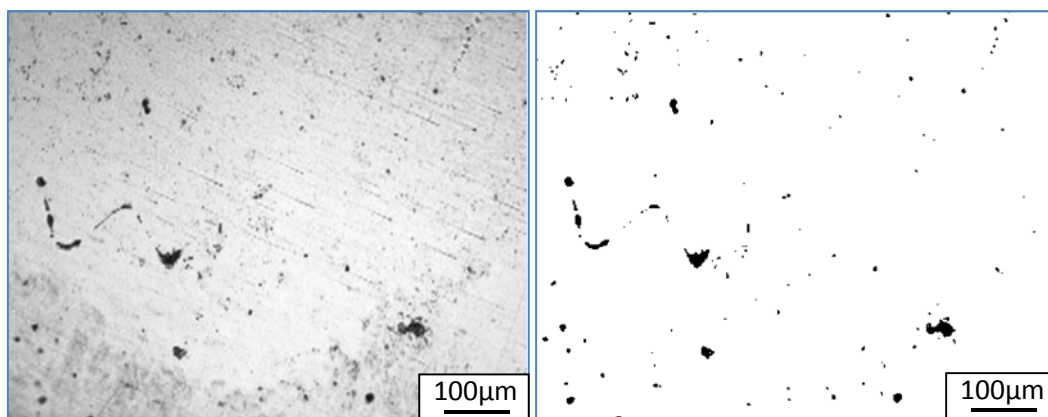


Figure V.6 : Structure de la coupe transversale de l'alliage 5083.

Le mercure a un comportement très agressif pour l'Aluminium. Il crée des microfissurations qui dégradent le matériau de nuance 5083 et 3003.

V. 4. Résultats des essais mécaniques de dureté

V. 4. 1. Dureté HV de l'alliage 3003

a) Face transversale

Pour l'étude de la dureté de la face transversale, nous avons réalisé des mesures successives sur deux échantillons avec calcul de la moyenne et l'écart-type ; les résultats sont présentés dans le tableau V.1 et dans l'histogramme de la figure V.7.

Tableau V. 1: Résultats de l'essai de dureté Vickers sur la face transversale du 3003.

	ech 1	ech 2
1	74,9	77,4
2	82,2	82,4
3	86,8	79,1
4	82,9	88,3
5	88,8	85
6	84,7	87,6
7	89,9	83,2
moyenne	84,3142857	83,2857143
écart type	5,04560157	4,07530309

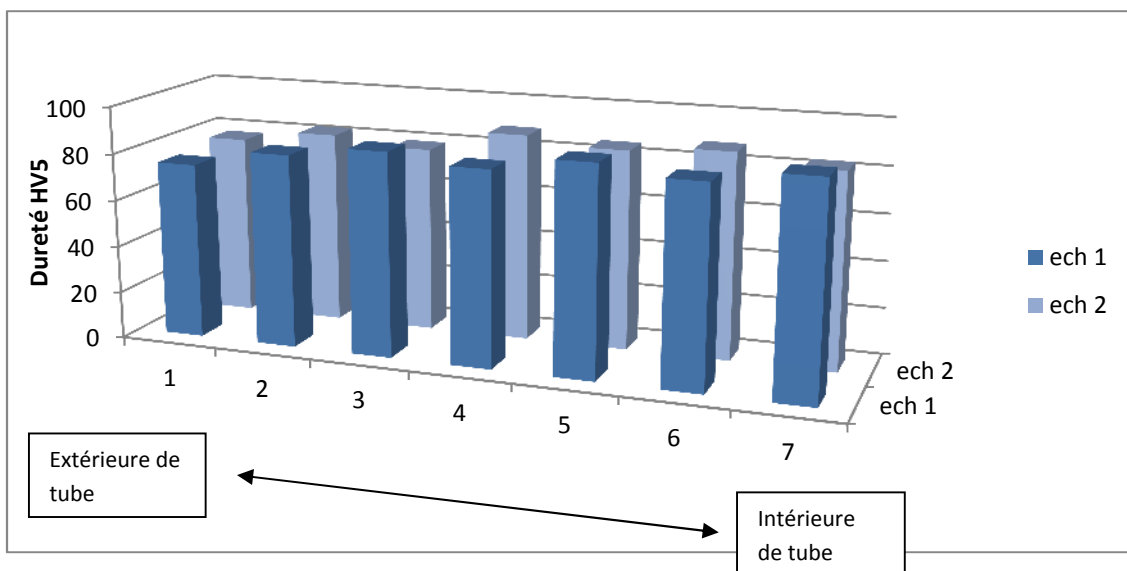


Figure V.7– la variation de dureté de l'extérieure à l'intérieure de tube pour l'alliage 3003.

La dureté de l'extérieur vers l'intérieur des tubes d'alliage 3003 présente une faible variation. On constate que la face intérieure est la plus dure de près de 15 unités. Ceci peut être expliqué par un phénomène de durcissement par transformation de phases. D'après la

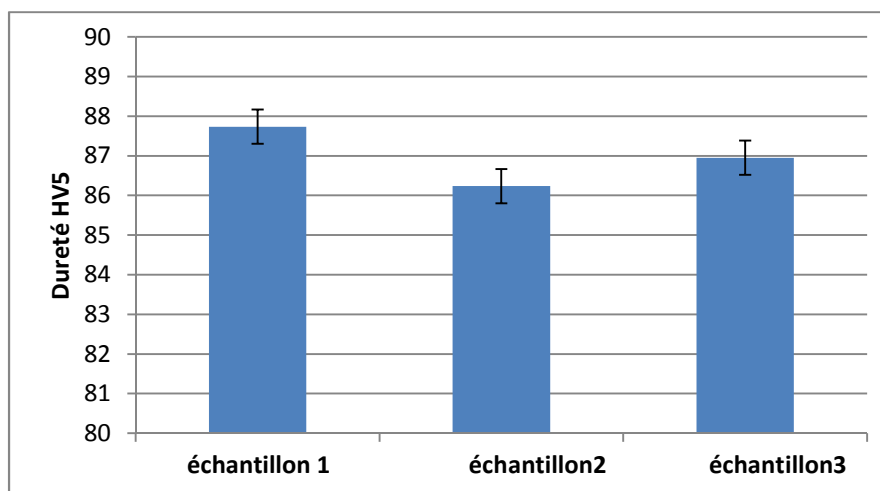
bibliographie [6], de fins précipités durcissants Al_6Mn peuvent se former dans la matrice. Pour pouvoir confirmer ces dires, une étude microstructurale complémentaire au MEB à haute résolution s'impose afin de montrer de façon claire ce comportement vis-à-vis de cet alliage.

b) Face longitudinale

Pour l'étude de la dureté de la face longitudinale, nous avons réalisé des mesures sur trois échantillons, les résultats sont présentés dans le tableau V.2 et la figure V.8 avec les barres d'incertitudes.

Tableau V. 2 : Résultats de l'essai de dureté Vickers sur la face transversale du 3003.

essai	ech 1	ech 2	ech 3
1	83,1	85,7	88,5
2	87,4	88,1	87,6
3	88,1	86,2	87,6
4	90,5	86,8	86,2
5	88,5	82,8	83,6
6	88,8	87,8	88,2
moyenne	87,73333333	86,23333333	86,95
écart type	2,49372546	1,91485422	1,82181228



FigureV. 8 : Valeurs de dureté de la face longitudinale pour 3 échantillons d'alliage 3003.

Selon le sens longitudinal, les valeurs de dureté varient légèrement du fait que la surface présente un seul état microstructural affecté par les conditions de service liées à la circulation du fluide.

V. 4. 2. Dureté HV de l'alliage 5083

a) Face transversale

Pour l'étude de la dureté de la face transversale, nous avons réalisé une filiation de mesures sur deux échantillons avec calcul de la moyenne et l'écart-type ; les résultats sont présentés dans le tableau V.3 et dans l'histogramme de la figure V.9.

Tableau V. 3 : Résultats de l'essai de dureté Vickers sur la face transversale du 5083.

	ech 1	ech 2
1	29,5	26,5
2	31,1	26,8
3	31,3	27,4
4	27,8	27,4
5	26,3	23,6
6	22,1	23,4
moyenne	28,0166667	25,85
écart type	3,47817002	1,8544541

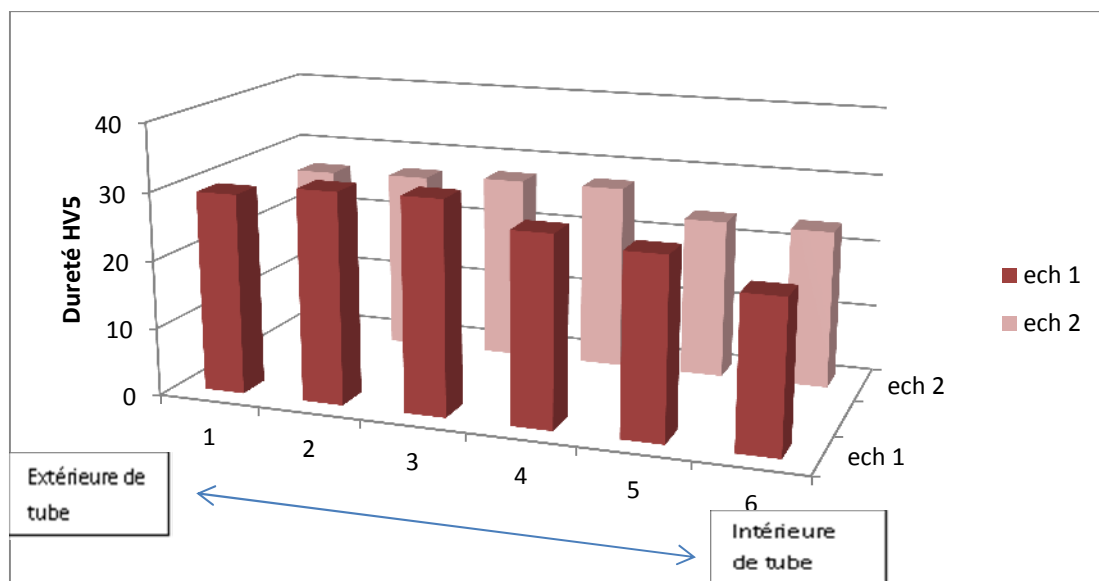


Figure V.9 : Variation de dureté HV de l'extérieur à l'intérieur du tube pour l'alliage 5083.

Les variations de dureté HV présentent une légère fluctuation de 3 à 7 unités, elles sont dues au durcissement par les précipitations intermétalliques Al_3Mg_2 . Le durcissement du tube 5083 est très faible car cet alliage ne présente pas de durcissement structural.

b) Face longitudinale

Pour l'étude de la dureté de la face longitudinale, nous avons réalisé des mesures successives sur trois échantillons, les résultats sont présentés dans le tableau V.4 et la figure V.10 avec les barres d'incertitudes.

Tableau V. 4 : Résultats de l'essai de dureté Vickers sur la face longitudinal du 5083.

1	32,3	28,5	29,2
2	32,9	25,1	28,1
3	32,5	29,9	28,2
4	32,7	27,7	27,8
5	30,5	29,9	20,5
6	32,4	28	25,1
moyenne	32,2166667	28,1833333	26,4833333
écart type	0,86813977	1,7758566	3,23692241

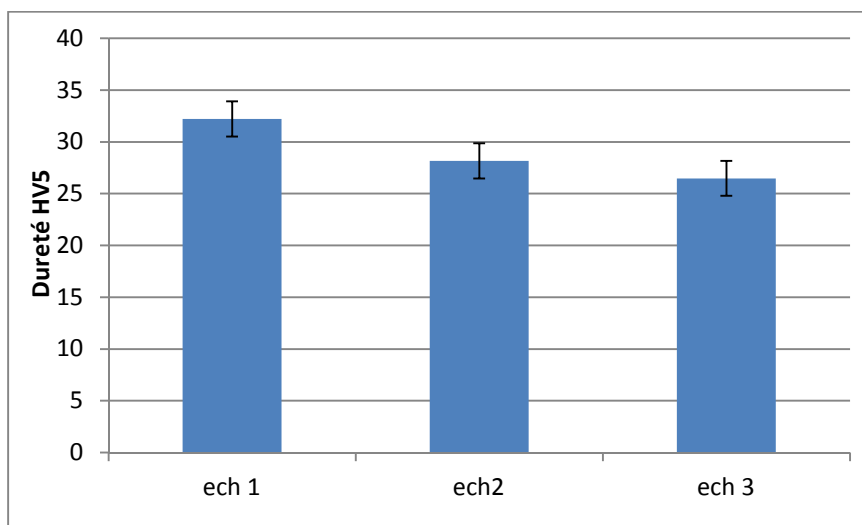


Figure V. 10 : Valeurs de dureté de la face longitudinale pour 3 échantillons d'alliage 5083.

Selon le sens longitudinal, les valeurs de dureté varient légèrement entre les trois échantillons car l'évolution de la microstructure responsable du durcissement n'est pas uniforme. Les résultats de dureté confirme le caractère anisotrope des propriétés de dureté ce qui est impliqué par la variation cycliques des conditions de service.

V. 4. 3. Micro-dureté HV de l'alliage 3003

Les résultats des essais de micro-dureté HV sont illustrés dans le tableau V.5 et l'histogramme de la figure V.11.

Tableau V. 5 : Valeurs individuelles de micro-dureté HV de l'alliage 3003 face transversale.

	<i>charge 25 gr</i>	<i>charge 10 gr</i>
1	93,0	109,8
2	88,4	105,9
3	84,1	107,2
4	88,1	106,1
5	83,6	103,0
6	86,4	108,5
7	86,8	104,1
8	87,0	102,8
9	85,2	107,5
moyenne	86,9555556	106,1
écart type	2,8009423	2,42796211

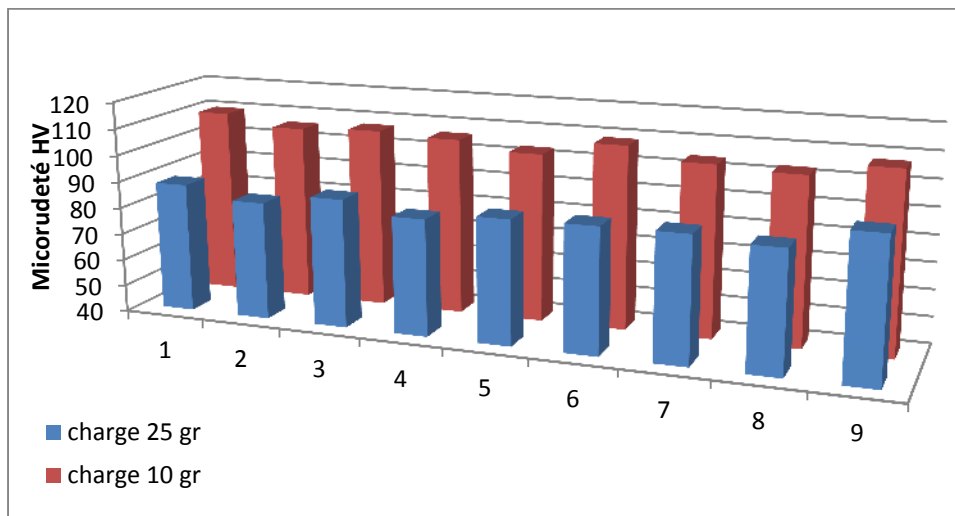


Figure V.11 - Filiation à partir de la surface extérieure.

La micro-dureté par filiation d'empreintes de l'extérieur du tube vers l'intérieur suivant la section de tube nous a permis de détecter le durcissement local en utilisant deux charges faibles. Sauf la première valeur qui donne la micro-dureté à la surface externe du tube, les résultats ont montré une augmentation non uniforme de la micro-dureté HV due à l'effet de la microstructure cellulaire observée au MEB.

V. 4. 4. Micro-dureté HV de l'alliage 5083

Les résultats des essais de micro-dureté HV sont illustrés dans le tableau V.6 et l'histogramme de la figure V.12.

Tableau V. 6 : Valeurs individuelles de micro-dureté HV de l'alliage 3003 face transversale.

	ech 1	ech 2
1	44	43,6
2	45,5	38,9
3	40,7	39,8
4	38,7	35,6
5	40,8	35,1
6	39,6	38,9
7	44,5	33,2
8	44,6	36,7
moyenne	42,3	37,725
écart type	2,6273289	3,26266762

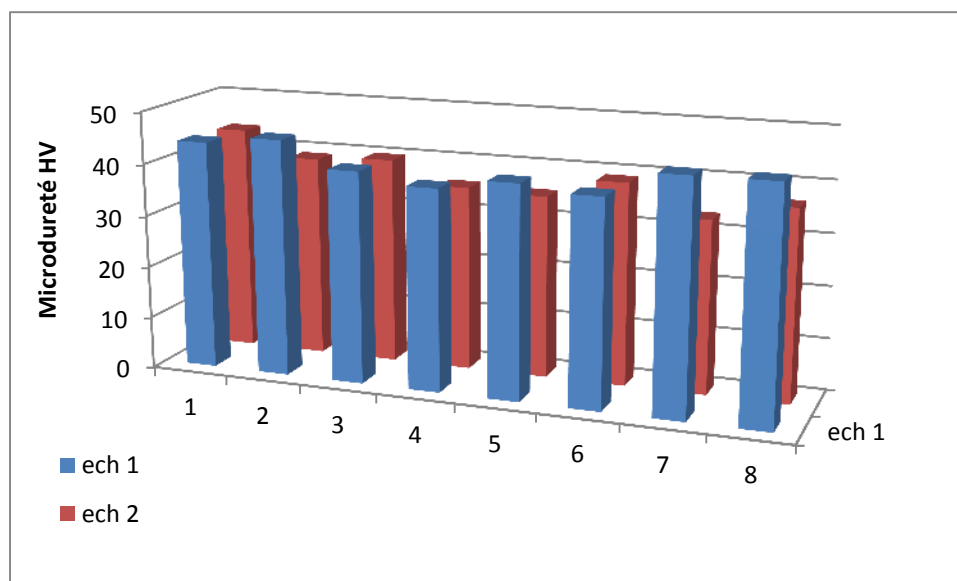


Figure V.12 - Filiation à partir de la surface extérieure.

La micro-dureté par filiation d'empreintes de l'extérieur du tube vers l'intérieur suivant la section de tube nous a permis de confirmer les dires sur le phénomène de durcissement par transformation de phases.

V. 5. Résultats de l'étude statistique sur la corrosion par piqûre pour l'alliage 3003

a) Face longitudinale

A partir des micrographies, nous avons calculé les estimateurs : Moyenne et écart type pour chaque paramètre de piqûration. Nous constatons à travers le tableau des résultats ci-dessous une variation de la densité surfacique variant de 0,15%, ce qui dénote un aspect irrégulier de la piqûration surfacique.

Tableau V. 7: Résultats du calcul statistique pour l'alliage 3003 Face longitudinale.

Nombre total de piqûres =		197	
Densité surfacique des piqûres(%)=		0,15%	
Surface :	Moyenne=	9,73 pixel ²	5,47 μm ²
	Ecart-type=	13,14 pixel ²	7,39 μm ²
Diamètre :	Moyenne=	4,24 pixel ²	3,18 μm
	Ecart-type=	3,04 pixel ²	2,28 μm

Les histogrammes de la fonction de distribution de chaque paramètre sont regroupés dans la figure V.15.

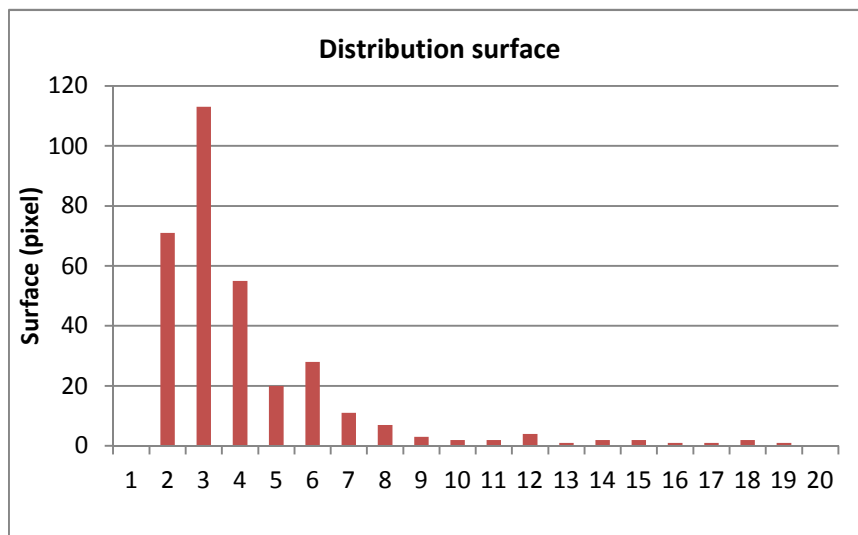


Figure V.13 : Distribution du diamètre de piqûration pour l'alliage 3003.

Figure V.18 : Distribution de la surface des piqûres dans la face transversales de l'alliage 3003.

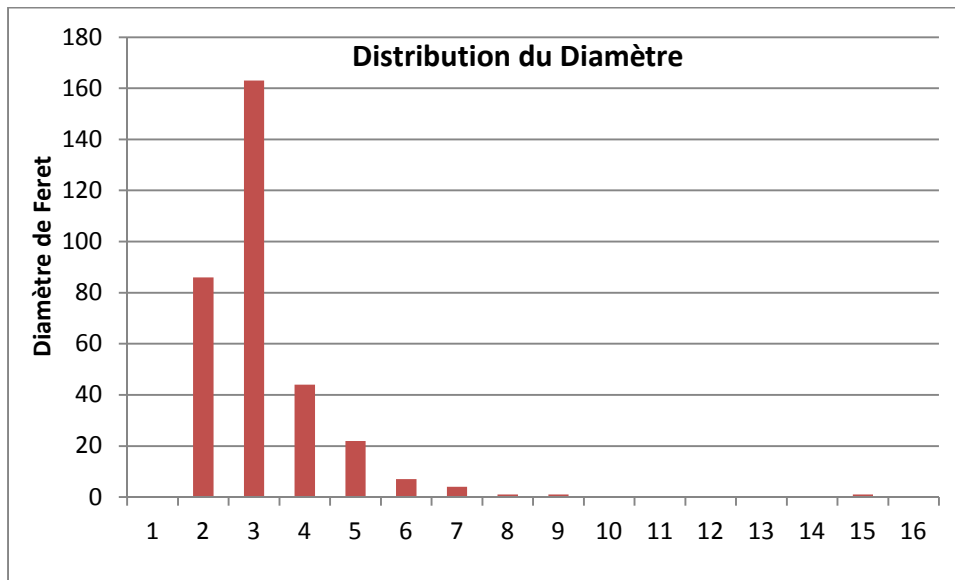


Figure V.14 : Distribution du diamètre de piqûration pour l'alliage 3003

Ce constat génère une approche aléatoire de la piqûration et un problème de constance de ce phénomène qui peut s'expliquer par les flux qui sont incontrôlables.

b) Face transversale

Pour la piqûration dans la face transversale la densité surfacique varie de 0.31 %, une valeur très importante par rapport à la valeur précédente. C'est dû à la distribution sur la face transversale qui est plus grande que celle de la face longitudinale.

Tableau V.8: Résultats du calcul statistique pour l'alliage 3003 Face transversale.

Nombre total de piqûres =		229
Densité surfacique des piqûres (%) =		0.31%
Surface :	Moyenne =	15.92
	Ecart type =	33.52
Diamètre :	Moyenne =	5.31
	Ecart type =	4.40

8.96 μm^2

18.85 μm^2

3.98 μm

3.30 μm

L'histogramme de la fonction de distribution de chaque paramètre est illustré sur la figure V.17. L'histogramme montre une répartition normale des profondeurs en fonction des positions des piqûres. La distribution des 229 profondeurs mesurées avec le microscope optique est illustrée sur la figure V.18.

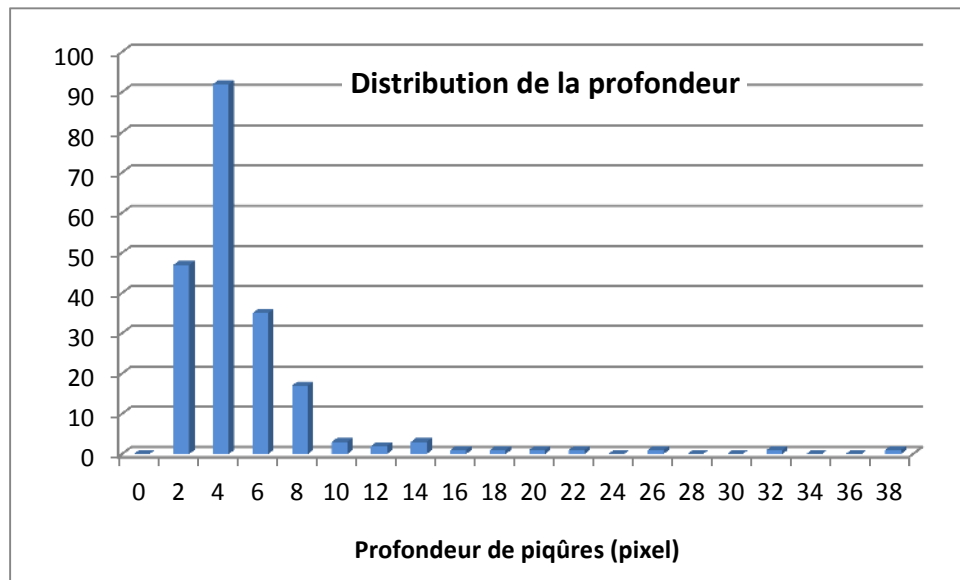


Figure V.15 : Distribution de la profondeur de piqûration pour l'alliage 3003.

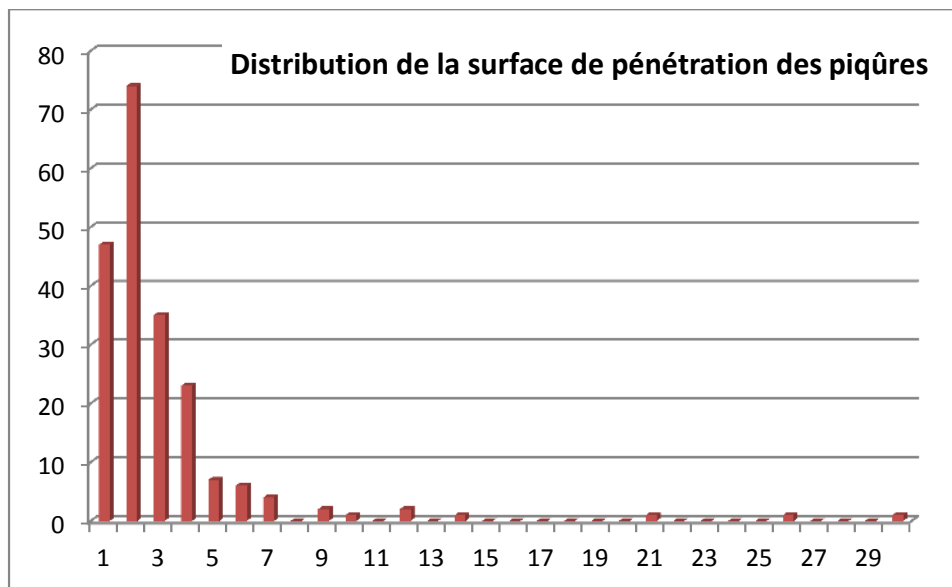


Figure V.16 : Distribution de la surface de profondeur des piqûres dans la face transversales de l'alliage 3003.

c) *Méthode d'estimation par la méthode de Gumbel*

Les coordonnées de piqûres sont extraites à l'aide du logiciel d'analyse d'image. Un traitement numérique consistant à isoler les contours des piqûres est nécessaire, ensuite ce sont les centres de masse de ces piqûres qui sont identifiées aux coordonnées. La figure IV.19 montre la répartition spatiale des centres de masse.

On décompose la surface étudiée en $n = 36$ blocs d'analyse de même taille et d'en choisir aléatoirement $m = 8$. Comme illustrée dans la figure IV.20.

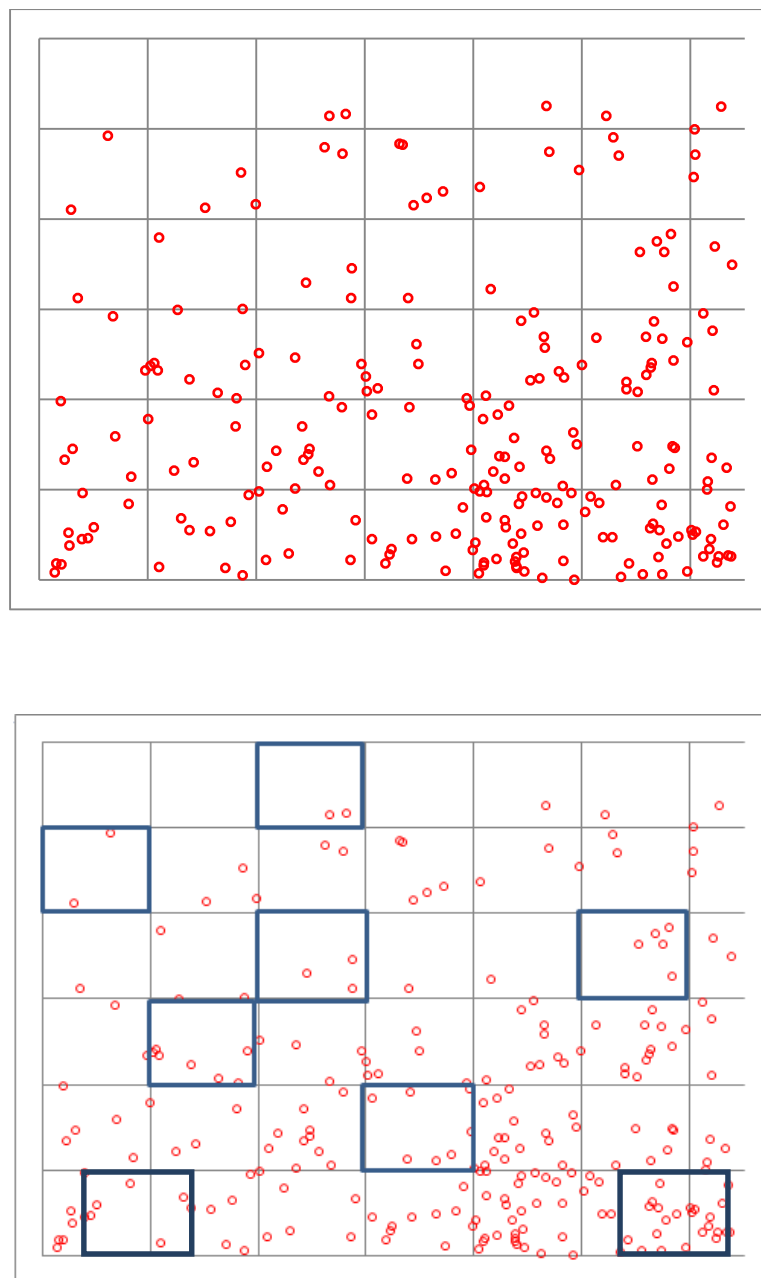


Figure V.17 : Répartition spatiale des centres de masse des piqûres et choix aléatoire de m blocs parmi n .

Sur chacun de ces m blocs, la valeur de la profondeur maximale est retenue, les m valeurs maximales retenues sont utilisés pour estimer les paramètres de la loi de *Gumbel*. On ne prend pas les valeurs identiques.

Tableau V. 9:Résultats du calcul de Gumbel pour l'alliage 3003.

X	0,75	2,25	3	3,75	5,25
R	1	2	3	4	5
$F(x)$	0,0119	0,0357	0,0595	0,0833	0,1071
u	-1,4886	-1,2036	-1,0372	-0,9102	-0,8036

Les résultats sont ensuite reportés sur un diagramme des valeurs extrêmes de *Gumbel* (figure IV.21) : en abscisse, sur une échelle linéaire, les profondeurs de piqûres maximales ; et en ordonnée, sur une échelle log de log, la probabilité cumulée de piqûration (calculée par la distribution empirique de Hazen).

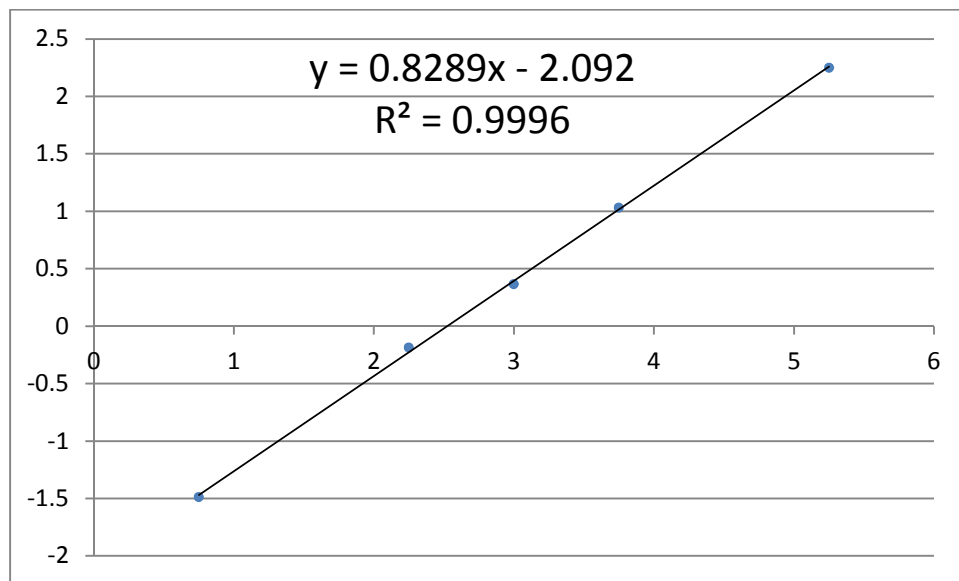


Figure IV.18 Diagramme de *Gumbel* de l'analyse de résultat de piqûration pour l'alliage 3003.

Les points calculés correspondent à une droite de régression avec un coefficient de corrélation égale 99,9%. La régression linéaire donne la possibilité de déterminer la profondeur maximale des piqûres et d'extrapoler les résultats à un plus grand nombre d'échantillons correspondant à la surface réelle d'une installation envisagée.

V. 6. Résultats de l'étude statistique sur la corrosion par piqûre pour l'alliage 5083

a) Face longitudinale

Le tableau ci-dessous présente une variation de la densité surfacique variant de 0.40 %, une valeur très importante par rapport à l'alliage 5083.

Tableau V. 10: Résultats du calcul statistique pour l'alliage 5083 Face longitudinale.

Nombre total de piqûres =		115	
Densité surfacique des piqûres (%) =		0,40%	
Surface :	Moyenne =	45,18	25,42 μm^2
	Ecart type =	73,96	41,60 μm^2
Diamètre :	Moyenne =	8,83	6,63 μm
	Ecart type =	8,00	6,00 μm

Ce résultat nous montre la forte détérioration de cet alliage d'aluminium situant dans la partie chaude de l'échangeur. Cette partie est la plus sensible à l'endommagement.

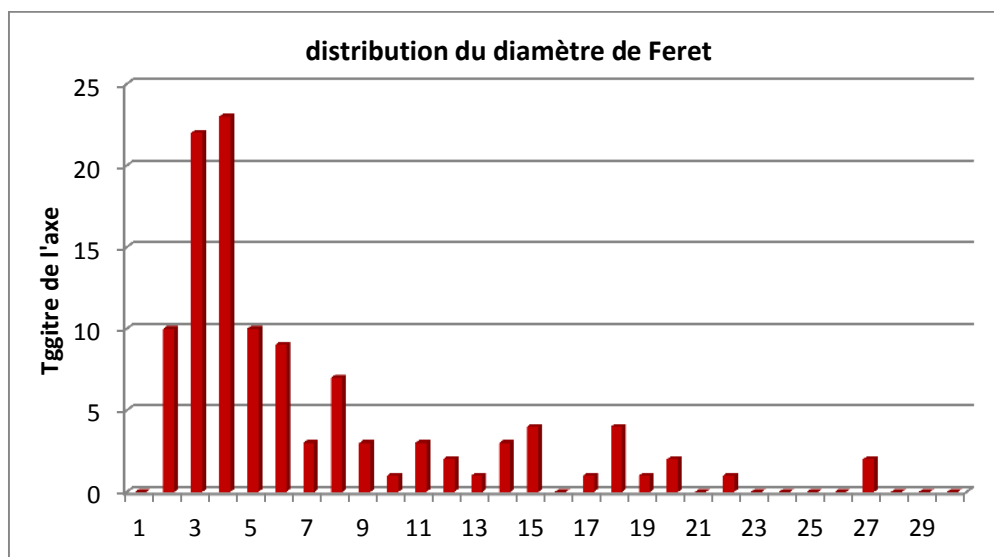


Figure V.19 : Histogramme de la fonction de distribution du diamètre de piqûres.

b) Face transversale

Estimateurs : Moyenne et écart type pour chaque paramètre

Tableau V. 11: Résultats du calcul statistique pour l'alliage 5083 Face transversale.

Nombre total de piqûres =		152	
Densité surfacique des piqûres (%) =		0,06%	sens transversal => profondeur
Surface :	Moyenne =	5,54	3,12 μm^2
	Ecart type =	11,99	6,75 μm^2
Diamètre :	Moyenne =	2,99	2,24 μm
	Ecart type =	2,26	1,70 μm

1) Distribution de la surface du pénétration de profondeur

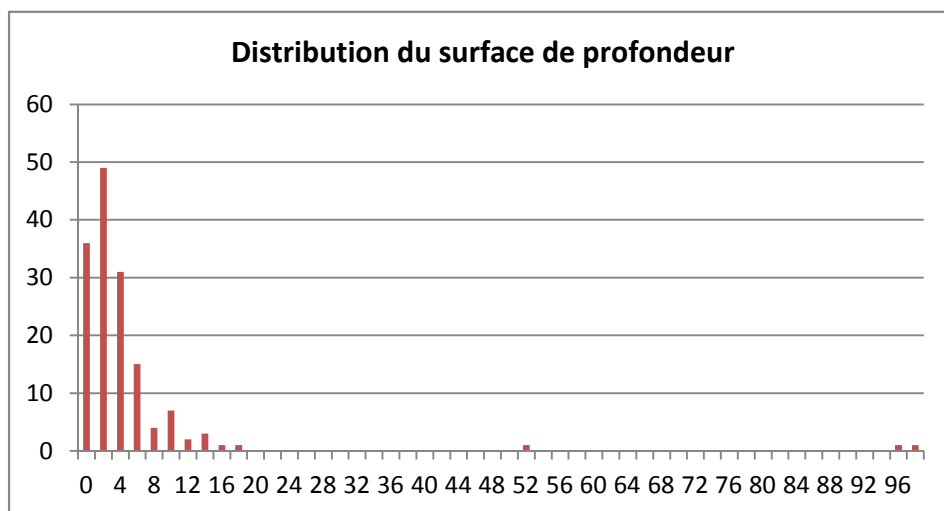


Figure V.20 : Histogramme de distribution de la surface de profondeur.

2) Distribution de profondeur de Feret

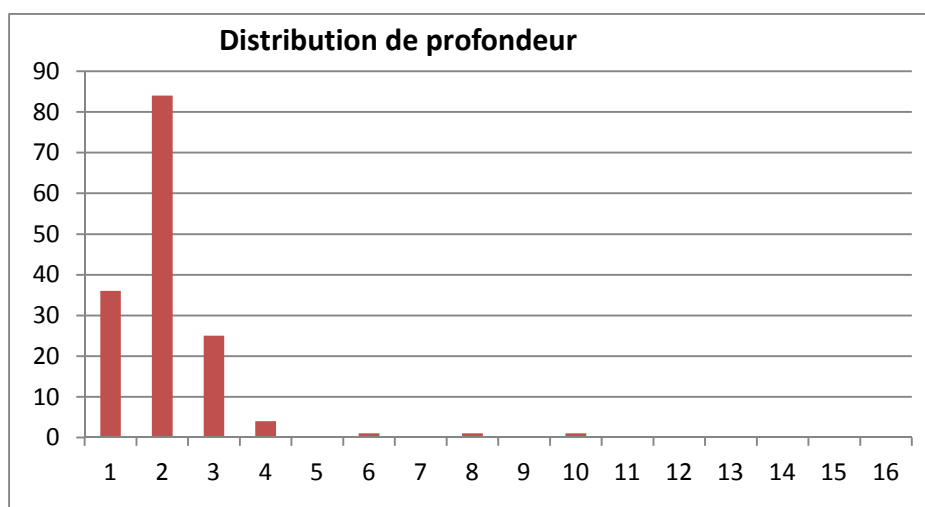


Figure V.21 : Histogramme de distribution de profondeur.

c) *Méthode d'estimation par la méthode Gumbel*

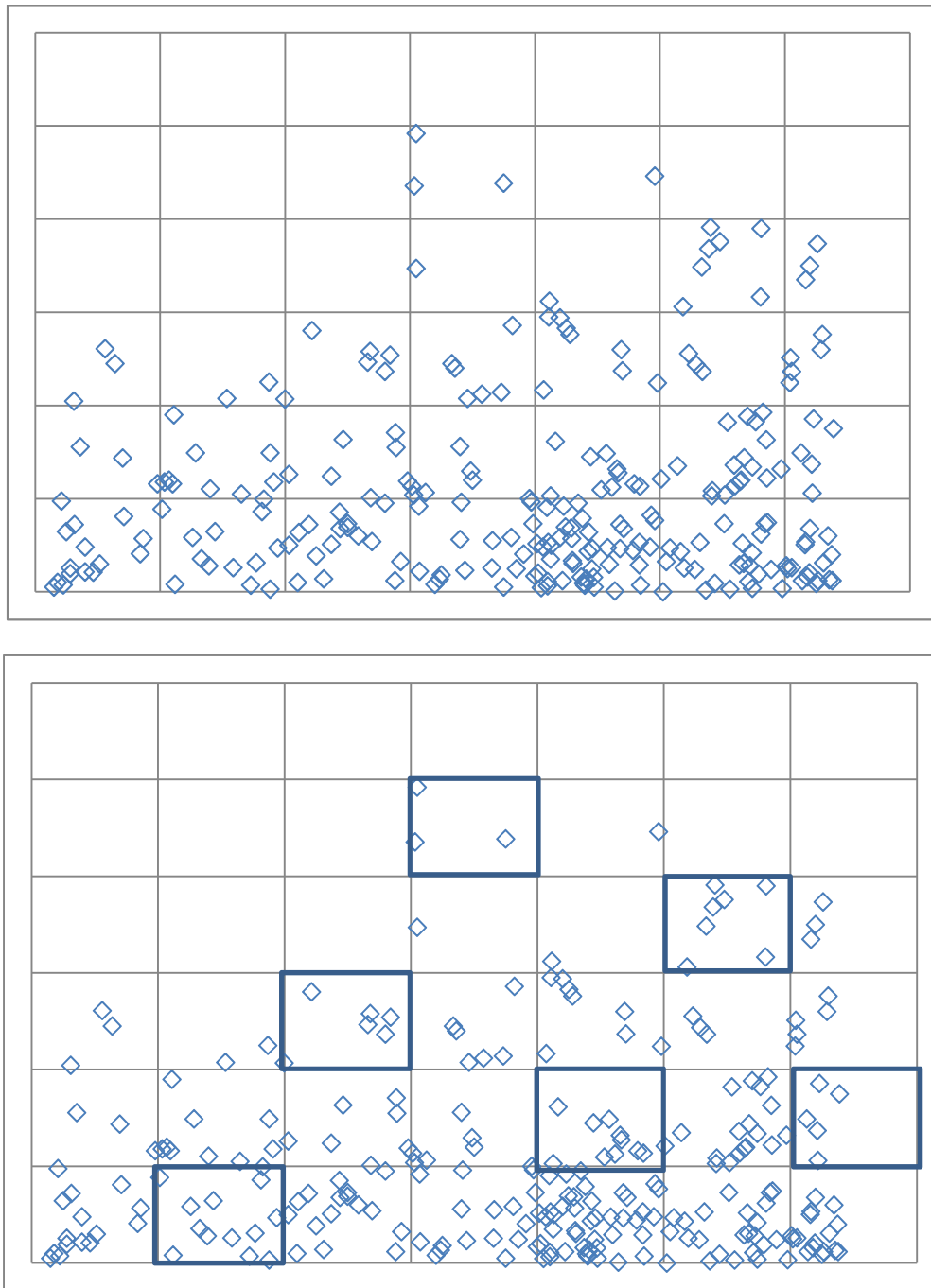
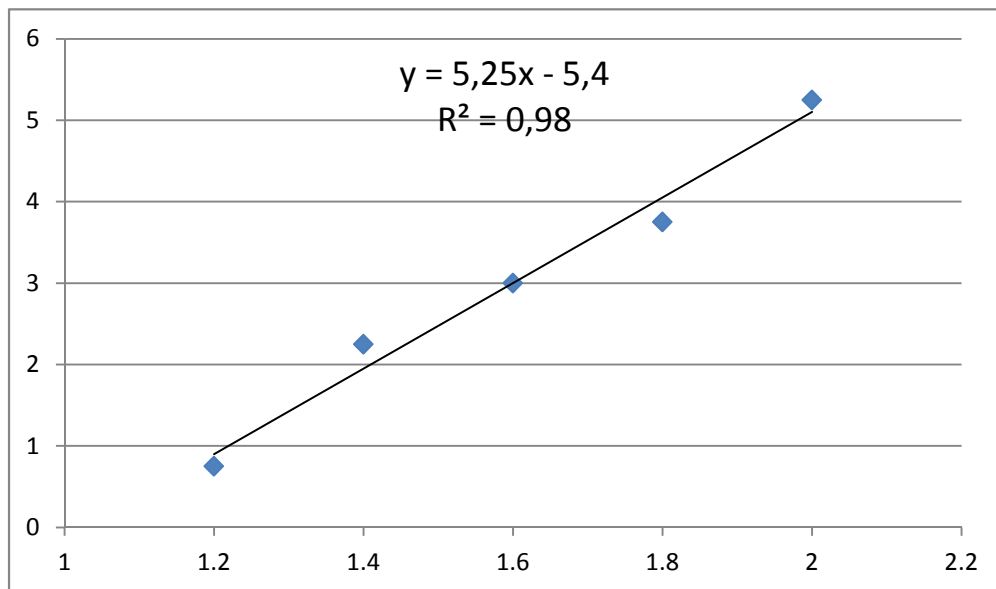


Figure V.22 : Répartition spatiale des centres de masse des piqûres et choix aléatoire de $m=6$ blocs parmi $n=42$ blocs.

Tableau V. 12: Résultats du calcul de Gumbel pour l'alliage 5083.

d (pixel)	6	7	8	9	23	28
d (um)	4,5	5,25	6	6.75	17.25	21
r	1	2	3	4	5	6
F(x)	0,0119	0,0357	0,0595	0,0833	0,1071	0,13095238
u	-1,4886	-1,2036	-1,0372	-0,9102	-0,8036	-0,70947393

**Figure IV.23** Diagramme de *Gumbel* de l'analyse de résultat de piqûration pour l'alliage 5083.

Les points calculés correspondent à une droite de régression avec un coefficient de corrélation égale 98,9%. Et qui est proche au résultat précédent. On peut utiliser cette méthode pour prédire la durée de vie des tubes en utilisant la formule de *Gumbel*.

Ces résultats ont été obtenus avec trois alliages d'aluminium différents : 1050 aluminium non allié (99,5 % Al), 3003 (Al-Mn 1 %), 5052 (Al-Mg 2,5 %). Il n'y a pas de différence significative de comportement à la corrosion par piqûres entre ces alliages. Ces résultats confirment que les alliages d'aluminium peu alliés sont protégés par une couche d'alumine

pratiquement pure ce qui explique une résistance à la corrosion identique à celle de l'aluminium non allié qui est excellente.

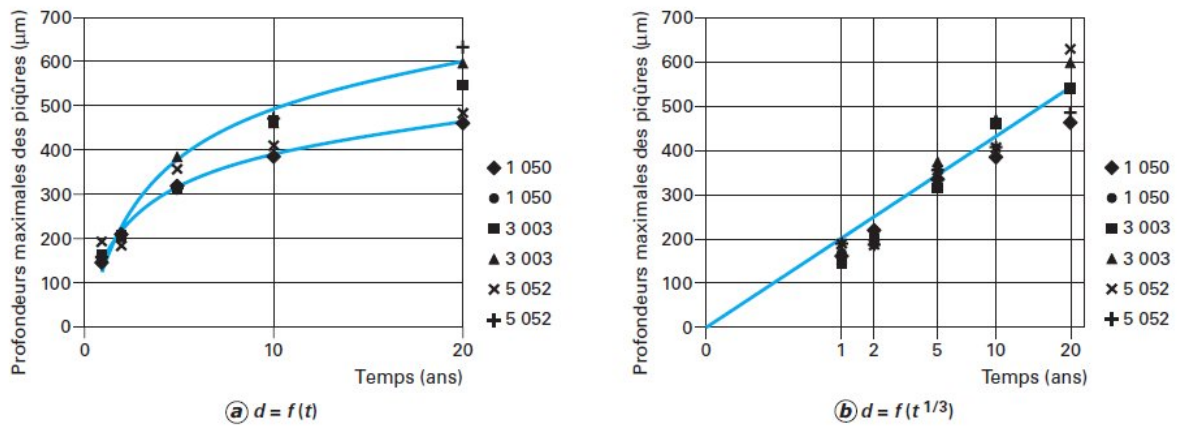


Figure IV.24 Propagation des piqûres dans l'aluminium en milieux atmosphériques [4].

V.6 . Résultats de l'analyse EDS globale

Les résultats de l'analyse chimique de nos échantillons effectuée par MEB/EDS sont données dans les figures V.25 et V.26.

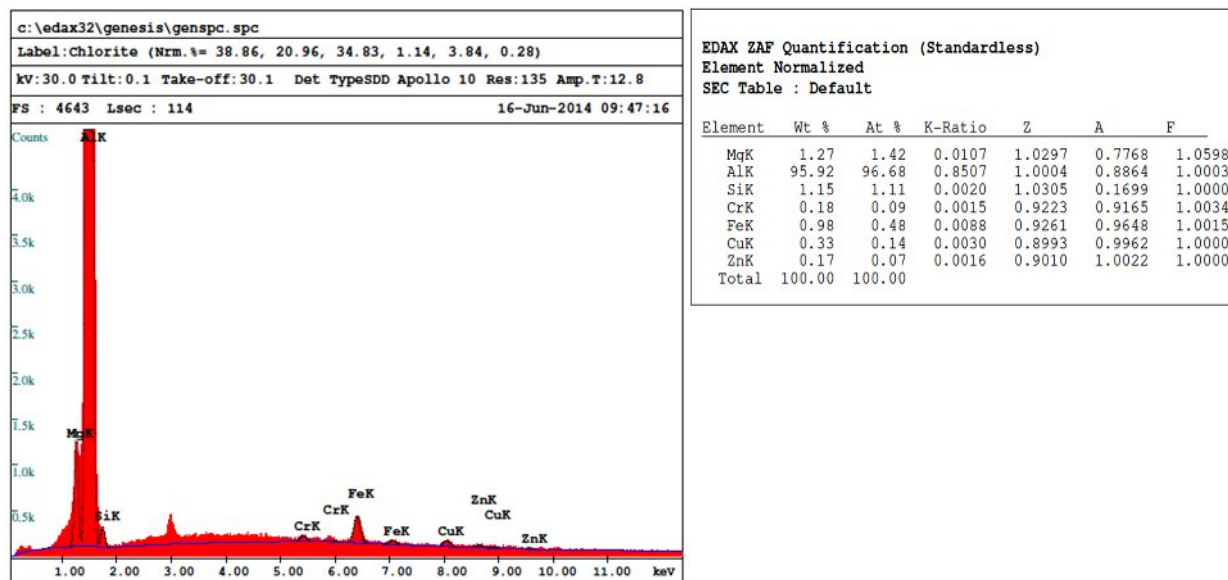


Figure V.25 : Spectre d'analyse X globale de l'échantillon 5083.

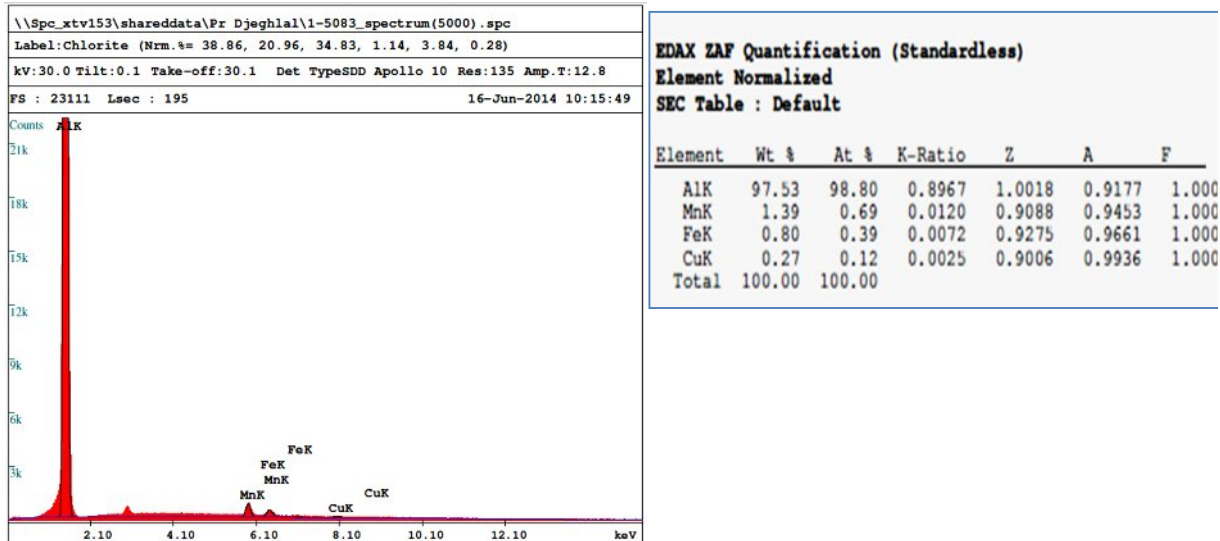


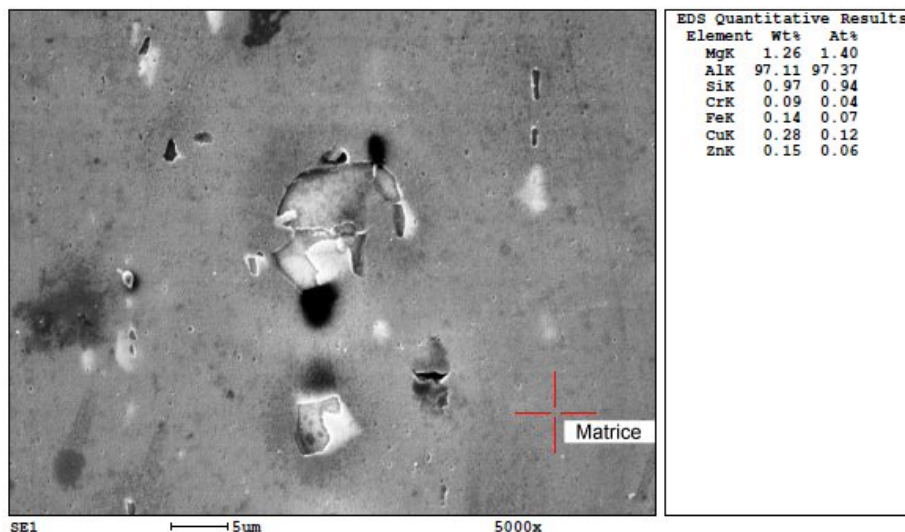
Figure V.26: Spectre d'analyse X globale de l'échantillon 3003.

Ces spectres confirment la composition chimique de nos échantillons riche en aluminium pour les deux alliages. Mais on remarque que le taux de manganèse a subit une évolution décroissante due à la précipitation de ce dernier.

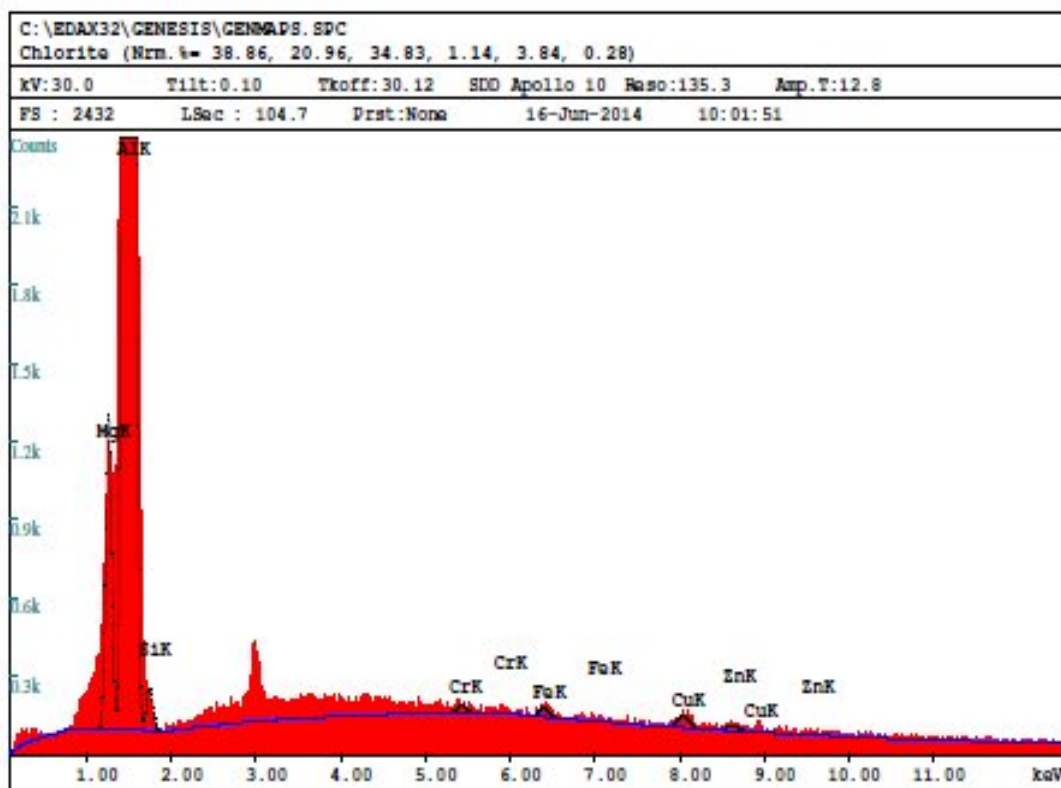
V.7. Résultats de microanalyse X par MEB/EDS

Les résultats de l'analyse chimique de nos échantillons effectuée par MEB/EDS sont données dans les figures V.27 et V.28. L'analyse X locale permet de distinguer entre la composition chimique dans la matrice et au niveau d'une particule correspondant à une piqûre.

Echantillon 5083

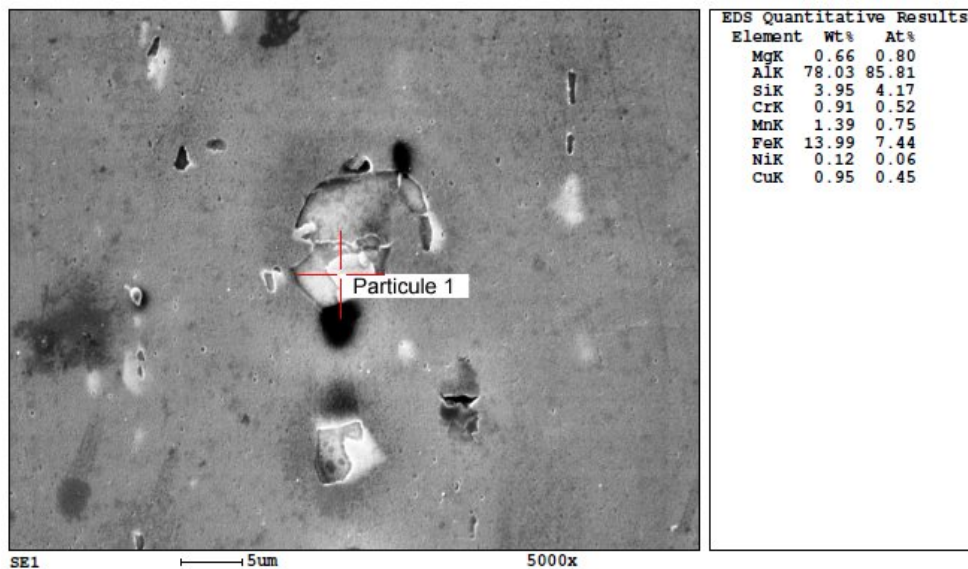


a) Image MEB de l'emplacement de l'analyse

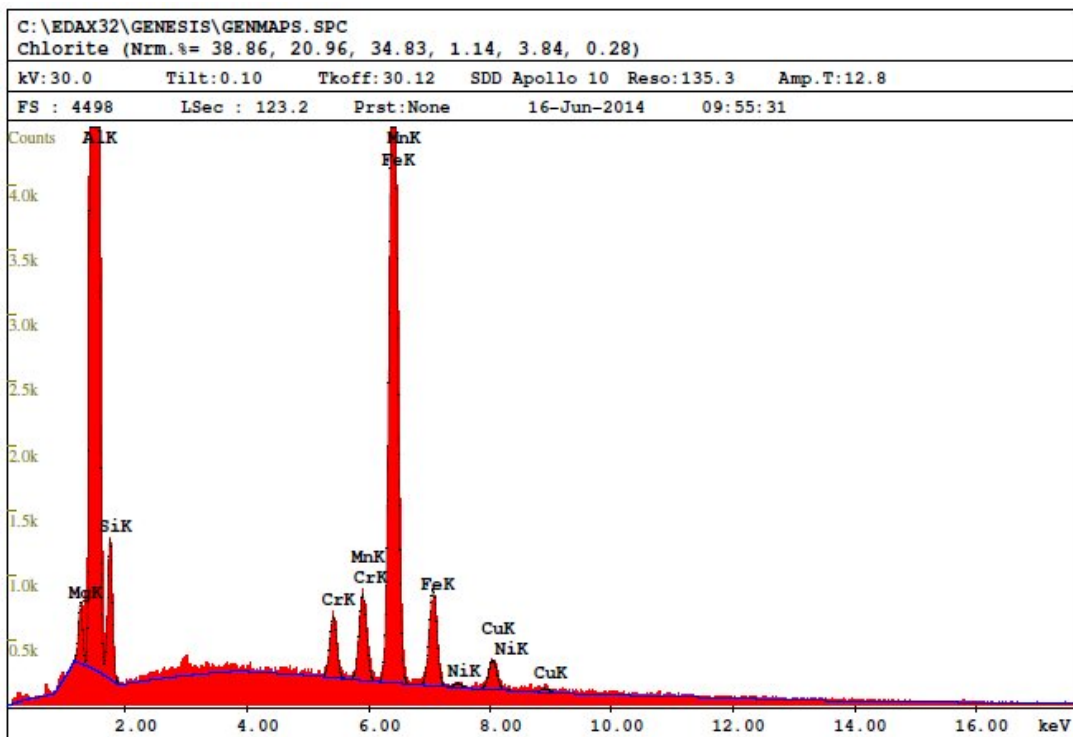


b) Spectre d'analyse X dans la matrice

Figure V.27 : Résultats de la microanalyse X dans la matrice de l'échantillon 5083.



a) Image MEB de l'emplacement de l'analyse

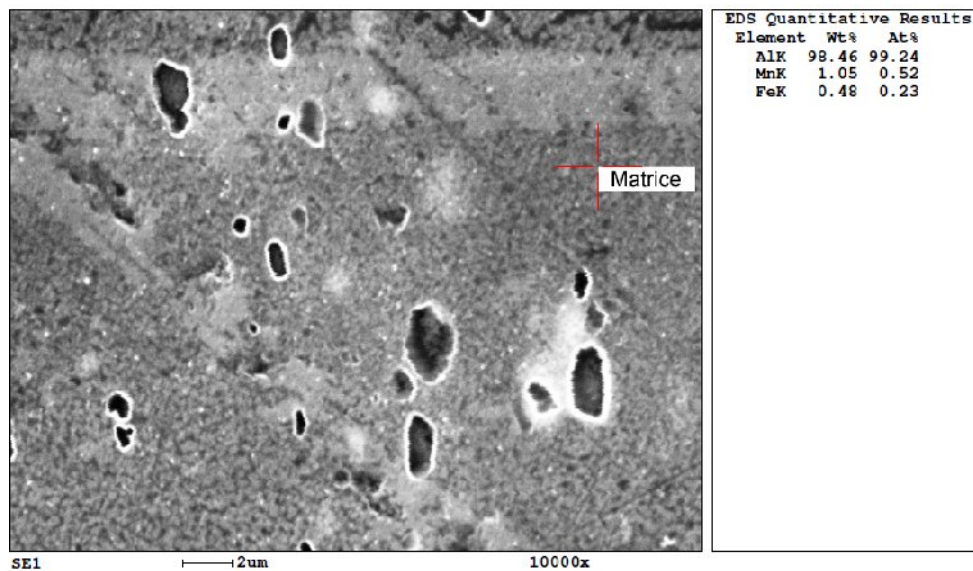


b) Spectre de la microanalyse X dans une particule.

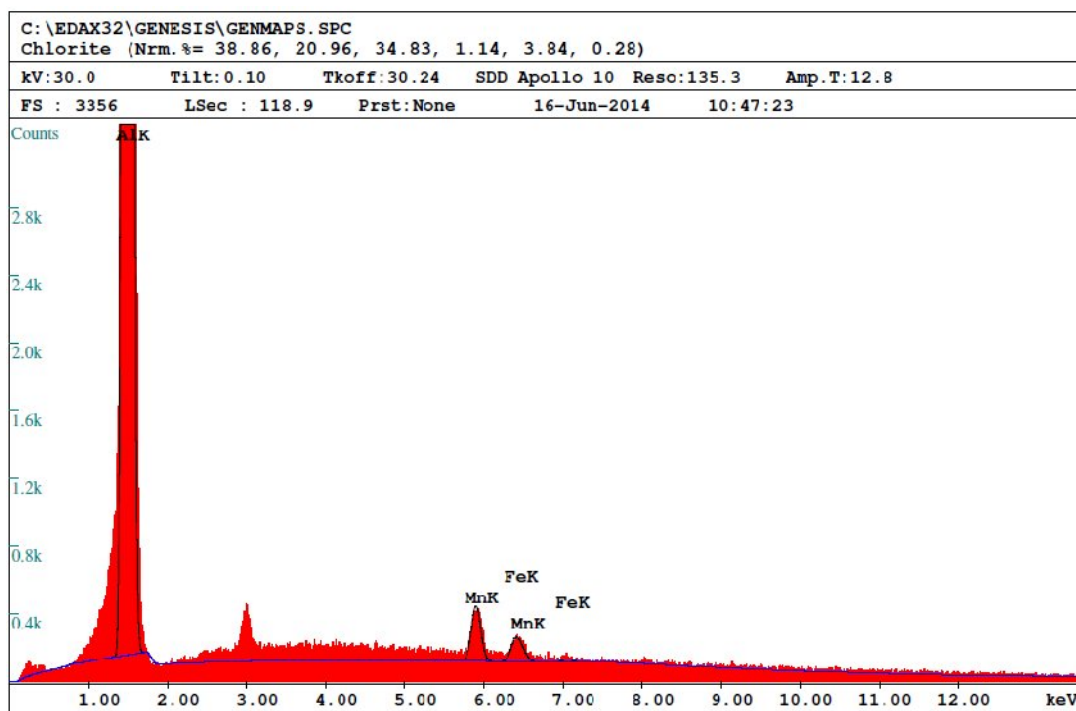
Figure V.28 : Résultats de la microanalyse X dans une particule de l'échantillon 5083.

Pour l'échantillon 5083, la comparaison des spectres EDS entre la matrice et la piqûre montre un enrichissement en Manganèse et en fer caractérisée par deux pics très intenses accolés vers 7.00KeV. Ceci est dû à une piqûration au niveau d'un précipité riche en manganèse et en fer. D'autres pics moins intenses correspondant aux éléments Cr, Cu et Ni sont identifiés.

Echantillon 3003

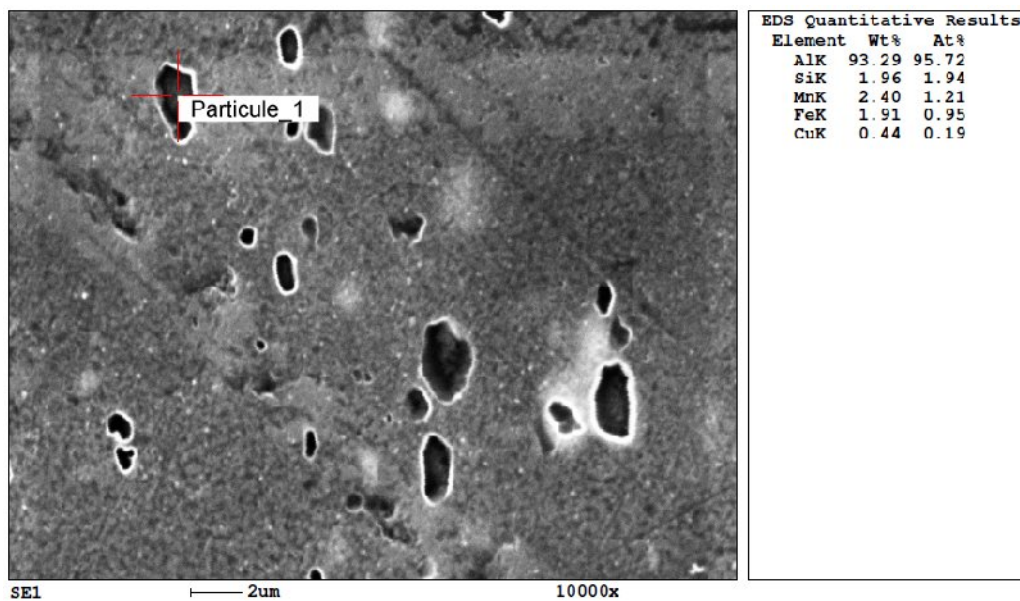


a) Image MEB de l'emplacement de l'analyse

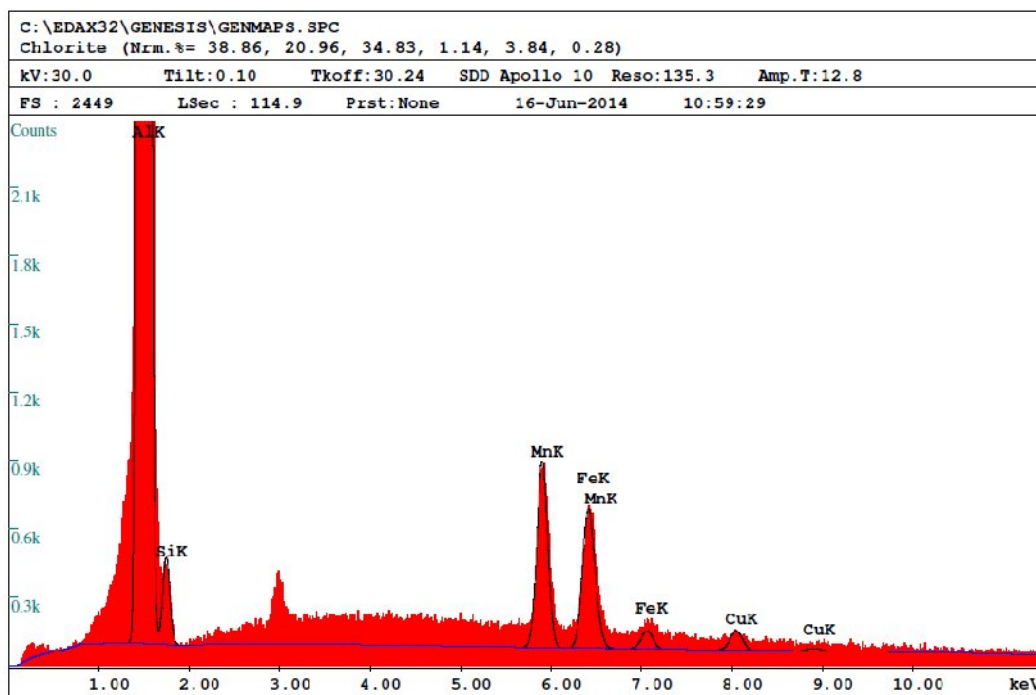


b) Spectre d'analyse X dans la matrice

Figure V.29: Résultats de la microanalyse X dans la matrice de l'échantillon 3003.



a) Image MEB de l'emplacement de l'analyse



b) Spectre de la microanalyse X dans une particule.

Figure V.30: Résultats de la microanalyse X dans une particule de l'échantillon 3003.

Pour l'échantillon 3003, la comparaison des spectres EDS entre la matrice et la piqûre montre deux pics intenses de manganèse et de Fer au voisinage de 6.00KeV. Ceci est dû à une piqûration au niveau d'un précipité riche en manganèse et en fer. D'autres pics moins intenses correspondant aux éléments Cu et Fer sont identifiés.

Dans les alliages d'aluminium, la présence de cuivre dans l'aluminium diminue sa résistance à la corrosion par piqûres. Ce résultat est confirmé par la microanalyse X qui a révélé que la piqûration a eu lieu sur un précipité riche en Mn et en fer de type $Al_x(Mn,Fe)_y$. Cette précipitation est très importante pour l'alliage 3003 et moins importante pour l'alliage 5083.

Cette étude nous a permis de caractériser et comprendre ce phénomène d'endommagement de la tuyauterie interne de l'échangeur cryogénique E520, constituée de deux nuances d'alliages d'aluminium : 3003 et 5083. Les méthodes de caractérisation utilisées ont permis d'identifier les formes et les causes principales de défaillance des alliages d'Aluminium 5083 et 3003, ainsi que la relation entre la microstructure, la précipitation et les propriétés mécaniques.

La caractérisation multi-échelles de ces alliages d'Aluminium ainsi que l'étude statistique ont donné des résultats permettant d'évaluer le niveau d'endommagement de ces équipements.

L'étude métallographique par microscopie optique et microscopie électronique à balayage a permis d'aboutir à une description précise de la structure, la taille et la fraction volumique des précipités.

L'analyse d'images a permis d'apprécier le taux de piqûres de corrosion et par suite l'évaluation du risque de défaillance de ces tuyauteries.

La distribution statistique des surfaces et des profondeurs de cette piqûration a révélée une forte dégradation par un processus physico-chimique, principalement par corrosion par piqûration. La méthode de *Gumbel* a permis de tracer des diagrammes des profondeurs maximales pour les deux nuances étudiées, permettant après d'estimer la durée de vie de ces installations.

Les aspects mécaniques ont révélé un potentiel durcissant augmentant de l'extérieur à l'intérieur des tubes pour les deux alliages. Les courbes de dureté et micro-dureté HV ont permis d'aboutir à une bonne compréhension des relations entre la microstructure et les propriétés dans les systèmes Al-Mg et Al-Mn.

D'après ce travail, nous avons constaté que les problèmes majeurs rencontrés durant l'exploitation des échangeurs cryogéniques dans les unités de liquéfaction du gaz naturel sont principalement dus à leurs sensibilités d'entrainements importants des impuretés telles que: CO₂, H₂O et spécialement le Hg. Ce dernier attaque les alliages d'Aluminium et cause une forte détérioration des installations. Ceci est le résultat de l'instabilité du fonctionnement de la section de prétraitement (décarbonatation, déshydratation, et démercurisation). Ces anomalies sont inévitables et provoquent des contraintes thermiques à cause de leurs endommagements et défaillances.

Ceci est dû aussi à plusieurs facteurs tels que, l'existence de gradients thermiques entre l'extérieur et l'intérieur des tubes qui est à l'origine de deux mécanismes d'endommagement :

- Le faïençage de la surface et la fissuration des tubes.
- Le couple de sollicitations thermique et mécanique induit par un brusque changement de température en surface du matériau qui contribue à l'endommagement de ce dernier par le phénomène de chocs thermiques provoquant ainsi une rupture brutale.

Pour réduire ces endommagements et la ruine des matériaux utilisés nous recommandons :

1- Pour éviter l'explosion et diminuer les risques dus aux attaques du mercure, Il serait souhaitable de suivre les actions préventives suivantes :

- Calculateur analogique en amont pour prévoir les risques dus au Hg.
- Trouver un procédé d'amalgamation pour complexer le mercure. (Le mercure crée des microfissurations qui dégradent le matériau de nuance 5083 et 3003). Pour cela il serait nécessaire d'installer un nouveau filtre en amont : un appareil qui permet la détection du taux de mercure résiduel pour pouvoir prévoir les quantités rentrantes, et le disposer parallèlement avec le filtre existant.

2- Pour minimiser l'écart important de températures entre les deux extrémités et éviter les problèmes de chocs thermiques :

On peut prévoir une installation permettant de simuler le fonctionnement du cycle de réfrigération avec régénération active (cycle AMR – Active Magnetic Regeneration) afin de prédire les performances thermiques du cycle et par conséquent de contribuer à la compréhension du couplage magnétothermique complexe entre le fluide de GNT et le réfrigérant à effet magnéto calorifique.

Entropie totale :

$$S(B, T) = S_m(B, T) + S_e(B, T) + S_e(T)$$

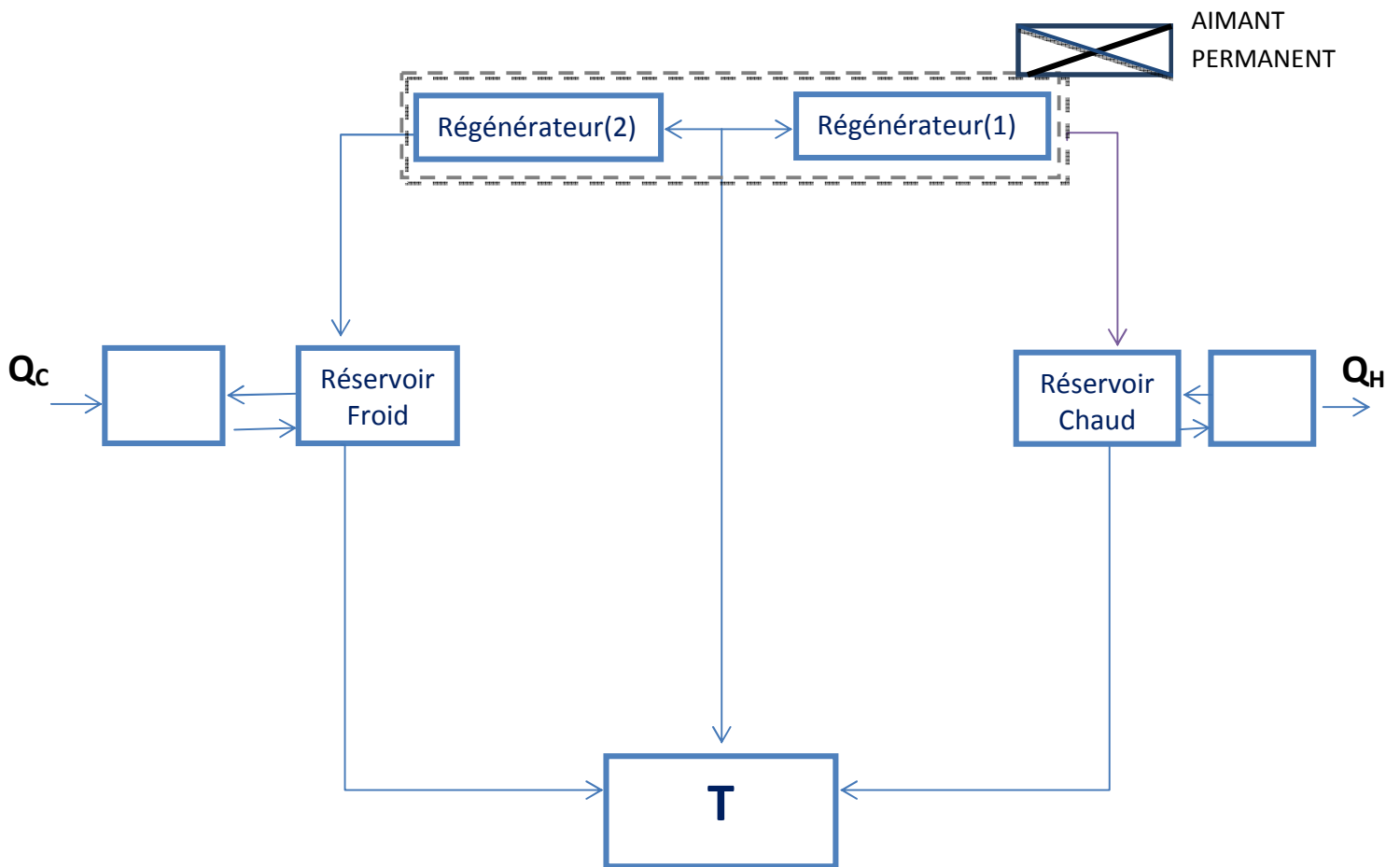


Figure – réfrigération magnétique à régénération active.

3- Pour éviter les explosions et la destruction de l'échangeur, il serait intéressant de déplacer les plates formes vers le bas, et de rajouter dans la calandre externe des barres métalliques pour la renforcer,

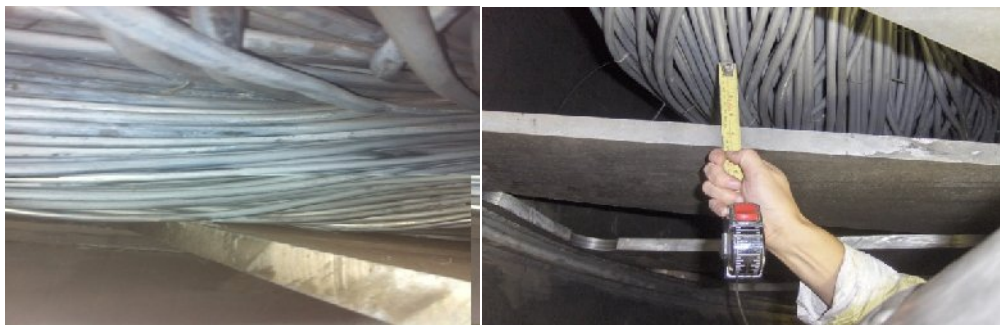


Figure – photos de la calandre inférieure.

4- *L'anodisation est un procédé intéressant pour éviter les endommagements, mais nous devons prendre certaines précautions car nous risquons d'amoindrir la ténacité du matériau à basses températures.*

5- *Respecter les instructions données par le manuel opératoire :*

Améliorer le traitement du gaz naturel en respectant les conditions suivantes:

- $\text{CO}_2 < 70$ ppm; Sortie de l'absorbeur
- $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm; Sortie du filtre du sécheur
- $\text{Hg} < 1$ µppm; Sortie du filtre du démercuriseur.

6- *Arrêter immédiatement les trains de liquéfaction d'une courte durée, et faire un bon dégivrage de la section de liquéfaction pendant l'exploitation de longue durée.*

7- *Faire un dégivrage complet des échangeurs cryogéniques pendant le démarrage suite à un arrêt de longue durée.*

8- *Respecter le profil de température recommandé par APCI pendant l'opération de dégivrage qui est de 14°C/h.*

9- *Faire un pré-refroidissement et refroidissement final de ces échangeurs bobinés après le dégivrage.*

10- *Respecter l'écart de températures entre deux tubes adjacents: 20 à 28°C à l'intérieur des échangeurs bobinés afin de réduire les chocs thermiques.*

11- *Maintenir les échangeurs bobinés sous froid à température de -34 °C afin de limiter la corrosion de l'aluminium par le mercure pendant les arrêts de courte durée.*


12- *réduire la durée d'intervention de 5 ans à 2 ans avec le fournisseur APCI.*

13- *Sensibiliser les opérateurs sur le risque résultant des différents paramètres afférant aux conditions défavorables des installations.*

Ces différentes approches sont de nature préventive car les installations sont sous garantie du fournisseur et tout changement de nature à parfaire les annexes des installations doit impérativement passer par ce dernier.



Bibliographie

- 
- [1]. Operator Manual Process Volume I, Plant Natural Gas Liquefaction, LNG1, company Bechtel.
- [2]. TAYLOR, M. A, Plate-Fin Heat Exchangers Guide to Their Specification and Use, HTFS Harwell Laboratory, Oxon, England, 1987.
- [3]. Advantages of Brazed Heat Exchangers in the Gas Processing Industry KEVIN M. LUNSFORD, Bryan Research & Engineering, Inc. Bryan, Texas ,and Proceedings of the Seventy-Fifth GPA Annual Convention. Tulsa, OK: Gas Processors Association, 1996: 218-226.
- [4]. Max Reboul « Corrosion des alliages d'aluminium » technique de l'ingénieur (10/06/2005).
- [5]. Christian VARGEL « Métallurgie de l'aluminium » technique de l'ingénieur (10/03/2010).
- [6]. www.linde-engineering.com, Linde AG, Engineering Division, Schalchen Plant.
- [7]. Formation et Perfectionnement de l'Ingénieur. Bloc 5 module "Echangeurs Cryogénique de GNL en 1993.(Revue spécialisée).
- [8]. Rapports d'incendiesdes échangeurs de GL1Z.
- [9]. APCI inspection rapport for LNG1.
- [10]. Rapportsd'inspection locald'échangeurs principaux de GL1Z
- [11] Datasheet de l'échangeur compact brasé en aluminium.
- [12]. GATIOR : logiciel informatique de consultation des résultats d'analyses du laboratoire pour complexe de GL1Z.,
- [13]. Main Heat Exchanger Operating Manual, for Sonatrach I project 00-1-1431. Air Products Chemical.Inc. Allenton.pennsylvania 18105. 29 July 1977.GL1Z Documentation Interne..
- [14].Recommended Maintenance Procedure for Cryogenic Heat Exchangers, Arzew West Sonatrach for LNG Sonatrach 00-1424. By Air Products.



[15].Chemical and Inc.s.J.E.Hesselgreaves, "Compact Heat Exchangers: Selection, Design and Operation",

[16].Bruno DUBOST « Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium » technique de l'ingénieur (10/10/1991).

[17].Didier DUPRAT « Fatigue et mécanique de la rupture des pièces en alliage léger » technique de l'ingénieur (10/07/1997).

[18].Roger DEVELAY « Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés » technique de l'ingénieur (10/07/1992).

[19].Roger DEVELAY « traitements thermiques des alliages d'aluminium » technique de l'ingénieur (10/01/1986).

[20].Projet 5300 « Dossier d'étude pour équipement : échangeur principal (APCI) de réfrigérant mixte 116 °C à 616°C .

[21].Adil JARRAH « Développement de méthodes statistiques et probabilistes en corrosion par piqûres pour l'estimation de la profondeur maximale » Thèse de doctorat (8/12/2009).

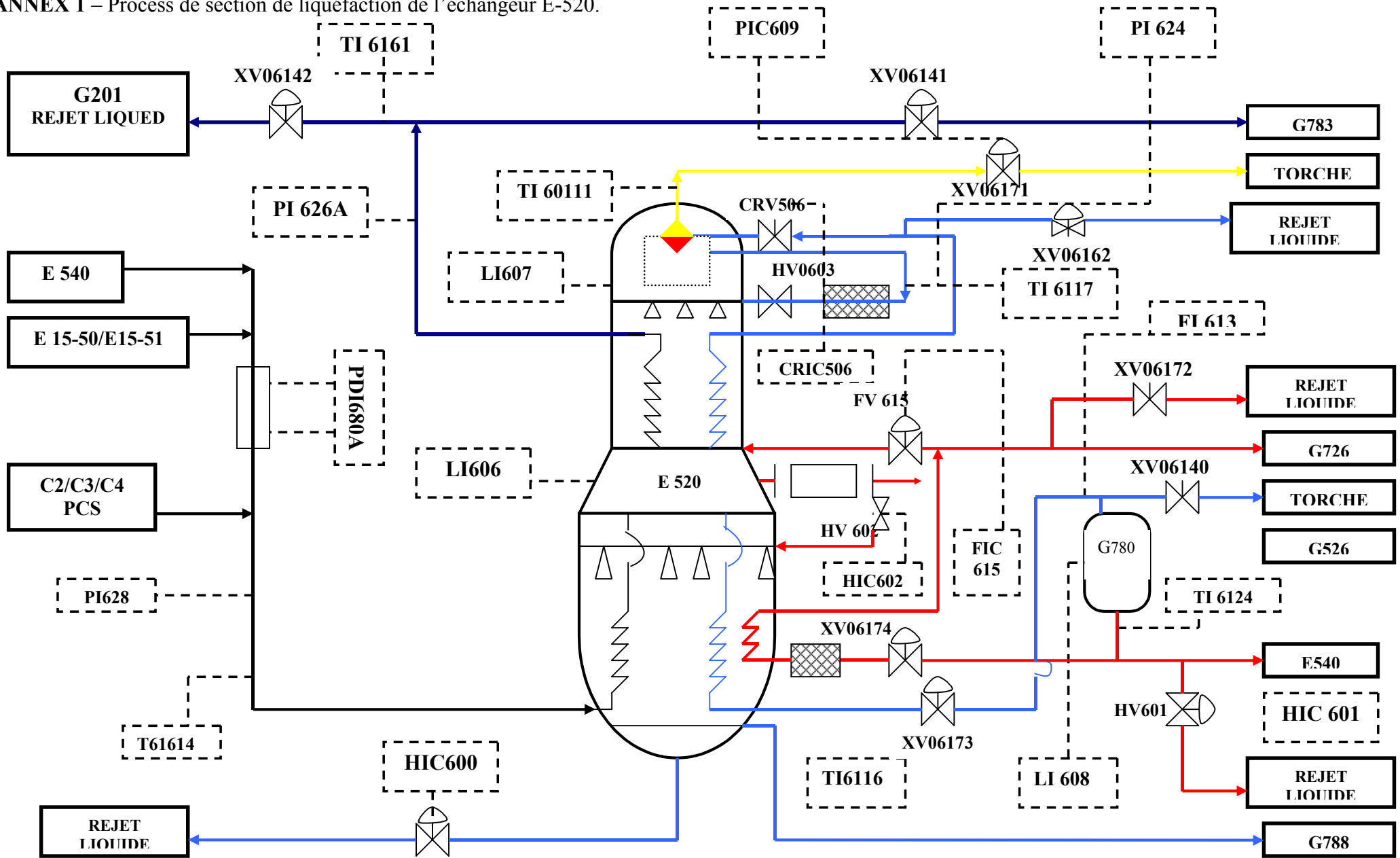
[22].Suivi des travaux de réparation du MCHE des Trains 600 & 400

- Septembre / Octobre 2013 -.



Annexe

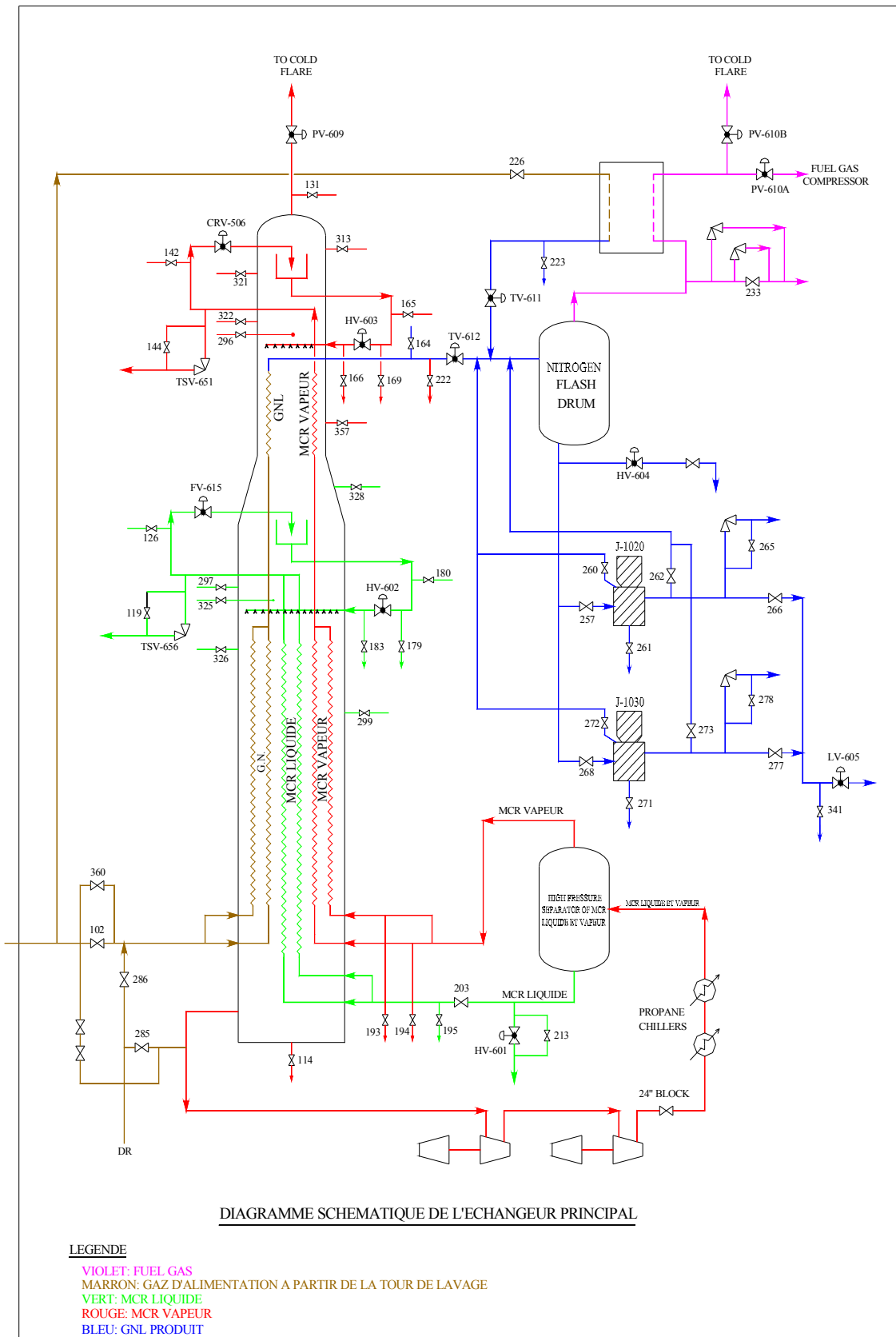
ANNEX 1 – Process de section de liquéfaction de l'échangeur E-520.



- MCR LIQUIDE
- MCR VAPEUR
- GNL
- GNT

THE LIQUEFACTION SECTION
PROCESS INSTRUMENT DIAGRAM (PID)

ANNEX – Diagramme schématique de l'échangeur principal E-520



ANNEX – RESULTAT DE DISTRUBUTION DE PROFONDEURS DE PIQUES POUR L'ALLIAGE 3003.

	Area	XM	YM	Perim.	Feret	FeretX	FeretY	FeretAngle
2	38	1005	0	76	38	986	0	178
3	1	928	2	3	1	927	2	135
4	3	1073	4	6	3	1072	3	135
5	12	1196	7	14	6	1194	9	51
6	4	376	6	6	3	375	5	135
7	1	1112	6	3	1	1112	6	135
8	4	1148	8	8	3	1148	6	108
9	8	810	9	10	4	810	7	104
10	12	30	10	12	5	29	8	127
11	78	969	14	36	14	966	21	56
12	4	895	10	6	3	894	9	135
13	1	750	10	3	1	749	10	135
14	13	820	13	13	5	819	16	68
15	35	45	15	20	8	41	17	30
16	10	345	14	11	4	343	13	153
17	1	880	14	3	1	880	13	135
18	22	224	16	17	6	221	14	141
19	13	640	16	12	5	638	18	37
20	1	880	16	3	1	879	15	135
21	42	36	20	22	9	32	18	159
22	5	1250	18	8	4	1249	19	56
23	10	420	20	10	5	418	22	53
24	2	878	19	6	3	877	20	45
25	1	1088	18	3	1	1087	18	135
26	21	1142	22	18	8	1141	25	60
27	22	820	22	17	6	820	19	108
28	36	1228	24	22	9	1224	26	21
29	64	874	32	48	20	873	40	75
30	6	1253	24	12	5	1252	26	68
31	9	576	24	10	4	574	22	135
32	6	1276	24	10	5	1275	26	53
33	6	844	24	8	4	843	23	124
34	23	882	27	19	7	879	25	153
35	5	1271	26	8	4	1270	27	56
36	14	462	28	14	6	460	29	31
37	3	647	27	6	3	646	28	45
38	4	894	31	6	3	893	30	135
39	8	1236	32	9	4	1235	34	45
40	2	800	34	5	2	799	33	117
41	10	650	36	10	4	649	34	117
42	10	1158	38	12	6	1156	40	45
43	40	1239	41	23	9	1238	45	69
44	2	56	39	5	2	56	38	117
45	36	93	42	23	9	90	46	63
46	6	805	40	8	4	804	41	34
47	7	80	43	10	4	79	45	63

ANNEX – RESULTAT DE DISTRUBUTION DE PROFONDEURS DE PIQUES POUR L’ALLIAGE 5083.

	Area	XM	YM	Perim.	Feret	FeretX	FeretY	FeretAngle
1	27	1282	2	22	10	1277	0	156
2	12	284	3	13	6	281	4	31
3	4	20	3	6	3	19	2	135
4	3	886	6	6	3	885	5	162
5	35	6	11	23	9	5	6	103
6	3	49	8	6	3	47	7	162
7	15	310	10	15	6	308	12	39
8	11	950	8	11	5	948	7	143
9	18	966	9	18	8	964	13	45
10	12	282	12	12	5	280	11	143
11	15	64	16	13	6	63	18	59
12	18	73	17	17	7	70	18	16
13	2	798	16	4	2	797	15	153
14	3	235	18	6	3	234	19	45
15	4	1071	18	8	3	1071	17	108
16	18	1080	20	15	6	1077	21	31
17	18	1203	24	16	7	1201	27	63
18	27	1210	25	19	8	1207	22	130
19	5	1109	31	8	4	1107	32	34
20	22	1130	33	18	8	1126	34	23
21	2	30	33	5	2	29	32	117
22	18	354	37	15	6	351	36	162
23	1	772	36	3	1	772	35	135
24	18	898	37	15	7	895	36	153
25	3	1196	36	6	3	1195	37	45
26	3	168	39	6	3	167	40	45
27	1	1256	40	3	1	1255	39	135
28	30	926	42	21	9	921	41	162
29	5	179	43	10	4	178	45	63
30	2	404	42	4	2	403	41	153
31	13	1249	43	12	5	1247	42	158
32	27	886	46	24	9	881	48	18
33	2	1076	46	4	2	1075	45	153
34	1	1080	46	3	1	1080	45	135
35	9	38	48	12	6	35	50	31
36	2	684	56	4	2	683	55	153
37	13	105	63	14	6	102	64	31
38	2	1020	64	4	2	1019	63	153
39	24	1029	65	21	9	1024	66	13
40	1	64	64	3	1	64	64	135
41	2	495	70	4	2	494	69	153
42	1	584	72	3	1	584	71	135
43	6	182	75	8	4	181	74	146
44	21	1216	76	19	8	1212	75	173

