



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N°d'ordre : M2 .... /GPM/2019

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

**Filière :Génie des procédés**

**Option :Génie des procédés des matériaux**

### Thème

**Étude de la corrosion d'une calandre en 316L d'un condenseur  
d'une unité de dessalement**

**Présenté par :**

1-KACEM Mohamed

2-BORDJI Mohamed

**Soutenu le09/07/2019 devantle jury composé de :**

Présidente :	CHERID Samira	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	NDJELLOUL Meriem	MCB	Centre universitaire de Rélizane
Encadreur :	BOUKABCHA Nourdine	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

# *Remerciements*

*Tout d'abord on remercie notre Dieu puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'intervention, consciente d'un grand nombre des personnes.*

*En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Mr. BOUKABCHA Nourdine, pour sa patience, ses précieux conseils qui ont constitué un rapport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à haute personnalité.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à madame CHERID Samira, maitres de conférences classe « A » à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce travail.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Melle BENDJELLOUL Meriem Maitre de conférences classe « B » à l'Université de Rélizane pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de faire le déplacement de Rélizane pour participer au jury.*

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou loin à la réalisation de ce travail.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très chers parents,*

*Pour leur Encouragement et leurs sacrifices*

*qu'il sont endurés. A mon frère;*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé,*

*qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont*

*accompagnaient durant mon chemin d'études*

*supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude, et*

*frères de cœur*

*A toute ma famille de près ou de loin.*

*BODJI Mohamed*

# Dédicaces

*À mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, merci beaucoup mes parents.*

*À toutes personnes qui ma aider à poursuivre mes études.*

*À mes très chères sœurs, mon frère, À tous mes amis (es)*

*À toute La famille, KACEM ET la famille BELARBI.*

*Mes collègues de master en génie des procédés des matériaux*

*KACEM Mohamed*

## Résumé

Dans le présent document, une étude a été faite d'une manière générale exposant les principales causes qui peuvent provoquer ce soit, une réduction de durée de vie d'éjecteur de maintien (à base d'une matière de fabrication comme un acier inoxydable.) au niveau de SIDEM grâce à la corrosion par piquure.

L'eau mer contiennent des gaz corrosifs, la plus important ses le gaz chlorure  $\text{Cl}^-$  qui provoque la corrosion par piquure.

Parmi les solutions qui a pour but d'éviter ce problème :

➤ **Température critique de piquation (CPT) :**

Travailler avec l'eau de mer portée à une température inférieure à la température ambiante pour défavoriser toute activation de la cinétique des réactions de corrosion par piquure.

➤ **État de surface poli miroir :**

L'utilisation de l'inox 316 poli miroir en milieu salin ou corrosif est fortement recommandé. Cette finition poli miroir permet aux impuretés de glissées sur la surface sans qu'elles s'incrustent dans l'inox.

➤ **Substitution de l'acier 316L par d'autre nuance :**

Une substitution de l'acier 316L par un autre acier de même type ou de type duplex reste une solution économique car on assiste à un déplacement du potentiel de piquation vers des valeurs plus noble ce qui va empêcher ou retarder la formation des piquures.

➤ **Entretien de l'acier inoxydable :**

Le lavage avec des produit tension actif et à l'eau est généralement suffisant pour maintenir une bonne résistance aux inox. On peut aussi employer des nettoyeurs haute pression avec ou sans produits lessiviels.

➤ **Utilisation d'un inhibiteur de corrosion**

# SOMMAIRE

---

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

---

## **CHAPITRE I Description générale du complexe GP1Z**

---

I.1 Introduction .....	3
I.2 Historique .....	3
I.3 Principales installations du complexe .....	3
I.4 Alimentation de l'usine .....	4
I.5 Organisation du complexe .....	4
I.6 Description du procédé .....	6

---

## **CHAPITRE II Les Aciers Inoxydables**

---

II.1 Introduction .....	10
II.2 Classification des aciers inoxydables.....	11
II.3 L'acier inoxydable et le film passif.....	16
II.4 Influence du pourcentage de chrome dans les inox .....	17

---

## **CHAPITRE III Corrosion et Méthodes d'étude**

---

III.1 Introduction .....	18
III.2 Phénomène de passivité .....	19
III.3 Causes d'amorçage des piqûres .....	19
III.4 Mécanismes de la germination des piqûres .....	20
III.5 Étapes de la piquration .....	22
III.6 Croissance des piqûres .....	22
III.7 Évaluation de la tendance d'un métal à la corrosion par piqûres .....	25
III.8 Méthodes d'étude de la piquration .....	25
III-9 protection contre la corrosion par piqure .....	26

---

## **CHAPITRE IV Résultats et discussion**

---

IV.1 Introduction .....	28
IV.2 Fiche technique du condenseur .....	28
IV.3 Présentation du problème .....	28
IV.4 Analyse et traitement des fluides .....	31
IV.5 Analyse du matériau .....	35
IV.6 Solution proposées .....	35

---

Conclusion générale .....	41
---------------------------	----

Références bibliographie .....	
--------------------------------	--

---

## Liste des figures

<b>Fig.I.1</b> Organigramme du complexe.....	5
<b>Fig.II.1</b> Éléments de base d'un acier inoxydable.....	10
<b>Fig.II.2</b> Partie du diagramme Fe-Cr.....	11
<b>Fig.II.3</b> métallographique d'un acier inoxydable ferritiques.....	12
<b>Fig.II.4</b> métallographique d'un acier martensitique.....	13
<b>Fig.II.5</b> métallographique d'un acier inoxydable austénitique.....	14
<b>Fig.II.6</b> métallographique d'un acier inoxydable austéno-ferritiques (duplex).....	15
<b>Fig.II.7</b> Mécanisme de passivation d'un acier inoxydable.....	16
<b>Fig.II.8</b> courbes de polarisation des aciers inoxydables.....	17
<b>Fig.II.9</b> influence du chrome sur les courbes anodiques des aciers inox.....	17
<b>Fig.III. 1</b> corrosion par piqure sur aciers inoxydables.....	18
<b>Fig.III.2</b> film passif sur aciers inoxydables selon Okamoto et Shibata.....	19
<b>Fig.III.3</b> amorçage des piqûre par pénétration d'ion agressifs.....	21
<b>Fig.III.4</b> rupture du film passif.....	21
<b>Fig.III.5</b> adsorption d'ions agressifs.....	22
<b>Fig.III.6</b> représentation schématique des différentes étapes de piqûration.....	22
<b>Fig.III.7</b> schéma de développement d'une piqûre amorcée.....	23
<b>Fig.III.8</b> propagation des piqûres en milieu chloruré.....	24
<b>Fig.III.9</b> mécanisme de croissance d'une piqûre.....	24
<b>Fig.III.10</b> profil de polarisation d'un matériau passivable.....	25
<b>Fig.IV.1</b> calandre du condenseur.....	29
<b>Fig IV.2</b> Schéma de circuit.....	30
<b>Fig.IV.3</b> Description du condenseur d'éjecteur de maintien type 3T240 « SIDEM ».....	32
<b>Fig.IV.4</b> Dégrillage de l'eau de mer.....	34
<b>Fig.IV.5</b> filtre rotatif.....	34
<b>Fig.IV.6</b> les cellules de l'électro-chloration.....	34
<b>Fig.IV.7</b> métallographie d'un acier inoxydable austénitique avec piqure.....	35
<b>Fig.IV.8</b> Comparaison des valeurs du PREN pour différents type d'acier.....	36
<b>Fig.IV.9</b> Vitesse de corrosion.....	40

## Liste des tableaux

<b>Tab IV.1</b> Évolution des valeurs des pH enregistrés depuis 2002.....	31
<b>Tab IV.2</b> analyses de chlorures.....	31
<b>Tab IV.3</b> Composition chimique de l'eau de mer.....	33
<b>Tab IV.4</b> Analyse d'un acier 316L.....	35
<b>Tab IV.5</b> PREN en fonction de la nuance d'acier.....	37
<b>Tab IV.6</b> Propriétés physico-chimiques de l'inhibiteur.....	38
<b>Tab IV.7</b> composition de l'acier inoxydable 316L.....	39
<b>Tab IV.8</b> Vitesse de corrosion.....	40

## Liste d'abréviations

<b>Abréviations</b>	<b>Définition du terme</b>
GP1Z	Complexe de liquéfaction de gaz pétrolière N° 1 .d'Arzew
GP2Z	Complexe de liquéfaction de gaz pétrolière N° 2 .d'Arzew
SIDEM	Société international de dessalement l'eau de mer
GPL	Gaz pétrolière liquéfier

# Introduction générale

### Introduction générale

Le sud algérien possède des richesses naturelles et des réserves en hydrocarbures d'où la présence d'une large gamme de produits relatifs aux gisements de pétrole et gaz. Pour la séparation de ces produits et de leurs dérivés, notre pays a investi des sommes importantes pour installer ces grands complexes de traitement qui sont répartis en plusieurs unités comme le cas du complexe GP1/Z et GP2/Z.

À l'aide d'une grande quantité de vapeur d'eau qui est fabriqué grâce à l'unité de dessalement à partir de l'utilisation d'une technique nommée 'la distillation' SIDEM a amélioré cette technique depuis 1972, le procédé de base utilisé par l'unité de dessalement (SIDEM) est la distillation sous vide de l'eau de mer. En diminuant la pression de l'enceinte ou l'on chauffe l'eau de mer, celle-ci bout à une température inférieure à 100°C qui dépend du vide qui y est maintenu. L'unité distille l'eau de mer entre 44 et 52 °C.

La corrosion de la calandre du condenseur d'éjecteur de maintien l'unité de dessalement ; ne cesse de perturber la production de l'usine en eau dessalée ; et des tentatives de réparation de cette calandre par rechargement en soudure n'arrive pas à maintenir l'unité en marche pour une durée importante vu que des perforations apparaissent de nouveau après chaque réparation.

Des questions alors très importantes se posent : « qu'est-ce qui peut provoquer cette corrosion et comment le faire stopper dans le proche avenir ? »

Face à cette préoccupation, le but principal de notre étude est :

- D'étudier le type de corrosion localisé au niveau de la calandre du condenseur d'éjecteur de maintien.
- De procéder à une série d'analyses afin d'interpréter les causes réelles de cette corrosion
- De proposer des remèdes pour stopper cette corrosion.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres principaux :

- Outre une introduction générale, le premier chapitre donne une description générale sur le complexe GP1Z.
- Le deuxième chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur les aciers inoxydables et leurs classifications.
- Le troisième chapitre, est constitué d'une définition sur la corrosion par piqûre ; leurs causes et leurs effets, plus les Méthodes d'études de la piqûration.

## Introduction générale

- Le quatrième chapitre fournit une partie pratique qui est basée d'une part sur les analyses [Analyse du pH, Analyse du taux de chlorure, Analyse chimique de l'eau de mer, Analyse chimique du matériau (acier 316L), Analyse métallographique du matériau (acier 316L)] ; aussi Traitement du fluide (Eau de mer), et d'autre part sur les solutions proposées

Nous clôturons par une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail

# CHAPITRE I

Description générale du complexe

GP1Z

**I.1 Introduction :**

D'une superficie de 120 hectares, le complexe GP1.Z est situé dans la zone industrielle d'ARZEW, entre la centrale thermique (MERS EL HADJAJ) à l'EST et le complexe GNL.Z à l'OUEST, entre la mer méditerranée et la route nationale N°1.1. Le but de traiter le mélange brut GPL, afin de produire du propane commercial et du butane commercial.

**I.2 Historique :**

Le complexe GP1/Z fait partie des six complexes de liquéfaction appartenant à l'activité (AVAL) de l'entreprise national SONATRACH. Il est situé entre la centrale thermoélectrique de Mers EL Hadjaj à l'Est et les complexes de GNL à l'Ouest et qui s'étend sur une superficie de 120 hectares. Il a été construit avec le concours d'un consortium Japonais IHI -ITOCHU dans le cadre d'un contrat clé en main, en trois phases de construction, la première a été réceptionnée le 02 septembre 1984, la deuxième phase le 20 novembre 1998 et la troisième phase le 24 Février 2010.

En 1983 le complexe disposait de quatre trains de traitement GPL qui lui permettait de produire 4.8 millions de tonnes par an et suite à une acquisition de deux trains supplémentaires (extension du complexe en 1998) cette production a augmenté pour atteindre 7,2 millions de tonnes par an. Après le démarrage de la troisième phase, la production est estimée à 10,8 millions de tonnes par an.

Le complexe a pour objectif, le traitement d'une charge GPL Brut en provenance des différents champs situés au Sud Algérien afin de produire du Propane et Butane destinés au marché national et international, il est dénommé JUMBO-GPL pour ses grandes capacités de production.

**I.3 Principales installations du complexe :**

Les principales installations du complexe GP1/Z sont :

- 09 Trains de traitement du GPL.
- 02 unités de liquéfaction des boil-off.
- 22 Sphères de stockage de la charge d'alimentation de 1000 m<sup>3</sup> chacune.
- 04 Bacs de stockage de propane basse température de 70.000 m<sup>3</sup> chacune.

- 03 Bacs de stockage de butane basse température de 70.000 m<sup>3</sup> chacune.
- 01 Bacs de stockage de bupro basse température de 70.000 m<sup>3</sup>.
- 04 Sphères de stockage de produits ambiants (propane et Butane) de 500m<sup>3</sup> chacune.
- 01 Sphères de stockage gazoline de 500 m<sup>3</sup>.
- Unité de démercurisation.
- 05 salles de contrôle.
- 01 Station électrique alimentée par SONELGAZ.
- 04 Générateurs assurant l'énergie de secours du complexe.
- 02 Quais de chargement pouvant recevoir des navires d'une capacité variante entre 4000 et 5000 tonnes.
- Une rampe de chargement de camions.
- Une station de pompage d'eau de mer.
- Un système de télésurveillance.

#### **I.4 Alimentation de l'usine :**

Le GPL qui alimente le complexe du GP1-Z provient des installations suivantes :

- Hassi Messaoud.
- Hassi R'mel.
- In Aminas.
- Rhourde Nouss.

#### **I.5 Organisation du complexe :**

La description des structures nous permet de connaître la situation géographique, l'effectif, les objectifs et le rôle de chaque département. Cela nous amène à connaître tout le fonctionnement du complexe GP1/Z.

Le complexe GP1/Z est géré suivant un organigramme bien déterminé de façon à bien maîtriser les tâches, il est composé d'une direction générale, deux sous-direction, des départements de contrôle, comme le montre l'organigramme suivant qui nous renseigne sur le fonctionnement du complexe GP1/Z :

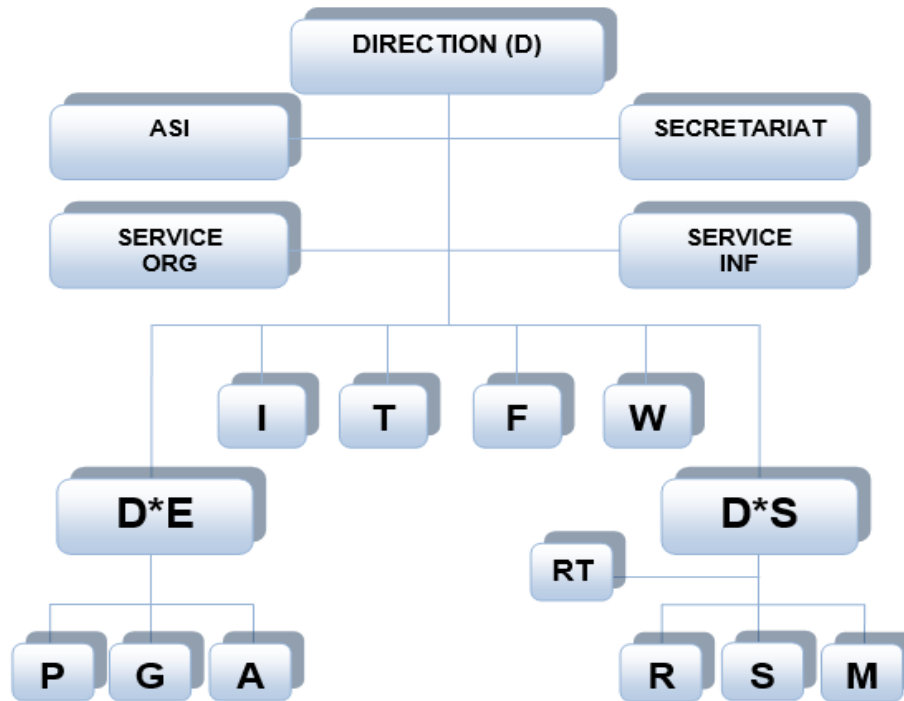


Figure I. 1 : Organigramme du complexe.

Symboles	Département	Symboles	Département
<b>D</b>	La Direction	<b>ORG</b>	Organisation
<b>I</b>	Département Sécurité	<b>T</b>	Département Technique
<b>F</b>	Département Finance	<b>W</b>	Département Travaux neufs
<b>D*E</b>	Département Exploitation	<b>D*S</b>	Sous-Direction du personnel
<b>P</b>	Département Production	<b>RT</b>	Relation de Travail
<b>G</b>	Département Maintenance	<b>R</b>	Dpt Ressources Humaines
<b>A</b>	Département Approvisionnement	<b>S</b>	Administration et social
<b>M</b>	Dpt moyens généraux	<b>ASI</b>	Assistance sûreté interne

## **I.6 Description du procédé :**

Le complexe GP1Z comprend neuf (09) trains dans la zone de procédé, et des moyens communs pour la charge, le stockage, le chargement et la reliqufaction des vapeurs en off-site. Chaque train dans la zone de procédé a été conçu pour une production nominale annuelle d'un million de tonnes de produits (propane et butane commercial).

### **I.6.1 Section de stockage de GPL :**

Cette section est conçue pour maintenir un fonctionnement stable et d'assurer une autonomie de plus de 10 heures pour alimenter les trains en GPL brut en cas d'arrêt de pompage. Elle est destinée aussi pour recevoir soit le flux de recyclage, soit le produit hors spécification revenant des sections en aval.

La charge d'alimentation est livrée par RTO (Région Transport Ouest) au complexe GP1Z en GPL brut en provenance des différents champs du sud (Hassi Messaoud, Hassi R'mel, Alrar, In Amenas, Tin-Fouye Tabankort et Rhourde Nouss). Elle est acheminée vers le stockage à l'aide d'une pipe de 24. Avant le stockage le GPL brut passe d'abord par un collecteur équipé par un contrôleur de pression permettant le maintien d'une pression de service stable puis traverse des filtres chacun muni PDI ( $\Delta P=0,5$ ) afin de signaler l'encrassement.

Le GPL avant d'entrer dans les sphères de charge il passe par :

- 1) Filtration : qui élimine les Slopes (poudre noir).
- 2) Coalisation : qui élimine l'eau libre.
- 3) Démercurisation : qui élimine le mercure Hg

La charge est stockée dans 22 réservoirs sphériques de capacité de 1000 m<sup>3</sup> chacune à des pressions variables entre 7 et 9 bars.

Le GPL brut est acheminé par la suite vers les neuf trains du procédé qui fonctionnent en parallèle. Cette opération est assurée par 14 pompes centrifuges multi étages à puisard qui

aspirent à partir de ce dernier et refoulent dans le collecteur commun pour approvisionner les trains du procédé à une pression de 30 Kg/cm<sup>2</sup>.

### **I.6.2 Section déshydratation :**

Le but de la section de déshydratation est de réduire la teneur d'eau dissoute dans le GPL de 100 ppm à 5 ppm en poids pour éviter ainsi la formation de glace et de bouchons de givre dans les parties froides de l'installation (réfrigération).

Cette section comprend trois colonnes d'adsorption à tamis moléculaires, à tout instant on a une colonne en service (en adsorption), l'autre en régénération et la dernière en attente. Le GPL passe dans le sécheur du bas vers le haut, l'humidité est extraite lors du passage du GPL à travers les tamis moléculaires pendant 36 heures, une fois cette durée est dépassée le sécheur passe automatiquement en régénération.

### **I.6.3 Section de séparation :**

Cette section assure la séparation du GPL en produit finis propane et butane commerciaux elle comprend :

- 3 préchauffeurs
- Un fractionnateur
- Un déthaniseur
- Un dépentaniseur

### **I.6.4 Section de réfrigération :**

Cette section est conçue dans le but de refroidir les produits finis à leurs températures de stockage, soit (-42 °C) pour le propane et (-6 °C) pour le butane, pour être canalisés vers leurs bacs de stockages respectifs.

Le refroidissement se fait en trois stades, le stade HP (haute pression), stade MP (moyenne pression), et le stade BP (basse pression) par l'intermédiaire de trois chillers pour le propane et trois autres pour le butane suivant un cycle fermé formant une boucle de réfrigération au propane pur (agent réfrigérant) stocké au ballon accumulateur du propane réfrigérant.

Une partie du propane réfrigérant est envoyée vers le condenseur de tête du dééthaniseur pour condenser les vapeurs de tête de colonne.

Les vapeurs issues de l'évaporation du propane pur au niveau des trois stades de réfrigération sont collectées dans les trois ballons d'aspiration où elles sont aspirées par un compresseur centrifuge à trois étages entraîné par une turbine à gaz, pour être ensuite condensées dans des aérocondenseurs.

#### **I.6.5 Section d'huile chaude :**

La section du fluide caloporteur est utilisée comme source de chaleur pour les rebouilleurs des colonnes de fractionnement et pour le préchauffeur final de la charge. Le fluide caloporteur circulant dans la boucle est l'huile TORADA TC 32.

La température du fluide caloporteur à la sortie du four représente la température d'entrée pour chaque utilisation, est maintenue à 180°C.

Le four (H-X501) fournit également la chaleur nécessaire au gaz naturel pour la régénération des tamis moléculaire de la section déshydratation tout en chauffant ce dernier dans un petit serpentin de la section de convection à une température constante de 280°C à un débit de 2000 Nm<sup>3</sup>/h.

#### **I.6.6 Section stockage et expédition :**

Elle s'occupe de stockage des produits finis et l'expédition par navires et camions. On distingue deux types de stockage :

❖ **Section de stockage à basse température :** (marché international)

Les gaz réfrigérés sont véhiculés aux bacs où ils seront stockés dans les conditions de basse température sachant que la capacité de chacun est 70.000 m<sup>3</sup> et sont munis de pompes immergées pour la circulation du gaz et le chargement navires.

❖ **Section de stockage à température ambiante :** (marché national)

Prévu pour la commercialisation du gaz à l'échelle nationale ; le chargement camions se fait à partir des 4 sphères ayant une capacité de 500 m<sup>3</sup> chacune dans lesquelles sont stockés le propane et le butane sous pression.

Le service Stockage et Expédition gère les trois zones suivantes:

**a. Section BOG (Boil- Off- Gas):**

La section de reliqufaction des vapeurs (BOG), a pour but le contrôle de la pression dans les réservoirs de stockage à basse température, aussi bien pendant le stockage que pendant les opérations de chargement les vapeurs excédentaires récupérées sont comprimées pour qu'elle puissent être reliquifiées sous forme de condensats réfrigérés aux réservoirs à basse température, le contrôle est assuré par deux salles :

- ❖ **LCR (Local Control Room)** : s'occupe de la gestion des opérations de stockage des produits finis, section récupération BOG (gaz évaporé).
- ❖ **JCR (Jetty Control Room)** : s'occupe de la supervision des opérations de chargement par navire.

**b. Section jetée (CN) :**

S'occupe des enlèvements par navire, il y'a deux jetées :

- **D1** : concernant les petits navires.
- **M6** : concernant les grands navires.

**c. Section Chargement par Camion (CC) :**

S'occupe de la gestion des enlèvements par camion au niveau de la rampe de chargement par camion (NAFTAL et les opérateurs privés). La section est dotée de 5 réservoirs sphériques, des pompes et des bras de chargement. Ces installations sont conçues de manière à permettre le chargement simultané du propane, pentane et butane.

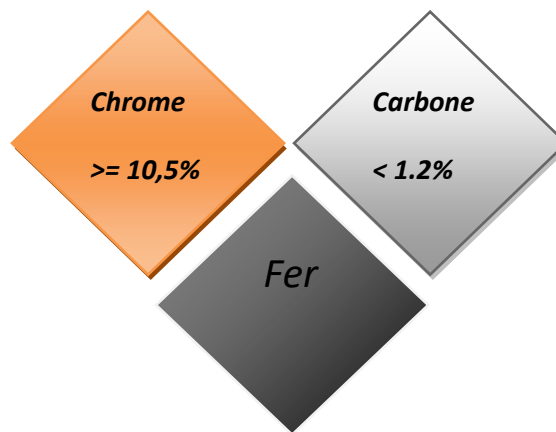
# CHAPITRE II

## Les aciers inoxydables

## II.1 Introduction

On appelle acier un matériau dont le fer est l'élément prédominant et dont la teneur en carbone est généralement inférieure à 2 % et qui contient d'autres éléments.

Les aciers inoxydables (inox) ont été mis au point pour résoudre les problèmes de corrosion humide posés par les alliages ferreux. Développés industriellement à partir du début du vingtième siècle, la croissance de leur production se poursuit régulièrement. Ces aciers inoxydables sont définis comme des aciers titrant plus de 10,5% de chrome, moins de 1,2% de carbone et contenant éventuellement d'autres éléments d'alliages. [1]

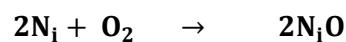
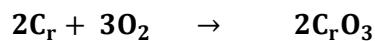


**FigII.1** : Éléments de base d'un acier inoxydable

Ces aciers sont rendus résistants à la corrosion par la création naturelle d'une couche dite de passivation. Les matériaux les plus oxydables sont les plus corrodables, et les matériaux les plus corrodables sont les moins passivables. Ainsi le chrome, plus oxydable que le fer est l'additif majeur des aciers inoxydables. Allié au fer et au nickel, il provoque la formation sur leur surface d'un film d'oxyde ultrafin et inerte, riche en chrome qui est capable de ralentir ou même d'arrêter totalement la corrosion.

D'autres éléments sont ajoutés, notamment le nickel qui améliore les propriétés mécaniques en général et la ductilité en particulier, le molybdène ou le titane améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres que l'ambiante ainsi que des éléments à hauts points de fusion comme le vanadium et le tungstène accompagné en général d'une augmentation de la teneur en chrome, pour obtenir la résistance aux hautes températures au contact d'une flamme (aciers réfractaires).[2]

Le chrome et le nickel s'oxydent selon les réactions suivantes :



## II.2 Classifications des aciers inoxydables

L'élévation de la teneur des éléments d'addition conduit naturellement à une diminution de la teneur en fer, d'où la question : jusqu'où vont les aciers inoxydables et où commencent les alliages inoxydables ? La limite n'est pas bien définie mais on peut dire que la teneur en fer des aciers inoxydables reste supérieure à celle de chacun des autres éléments d'addition, même si elle est inférieure à 50% : ce sont les alliages à base de fer.

La nuance d'inox correspond principalement à la composition chimique du métal ainsi qu'à la structure cristalline qu'ils prennent après un traitement thermique bien déterminé.

Il existe plus de 100 nuances d'inox, classées en 4 grandes familles (norme européenne EN 10088).

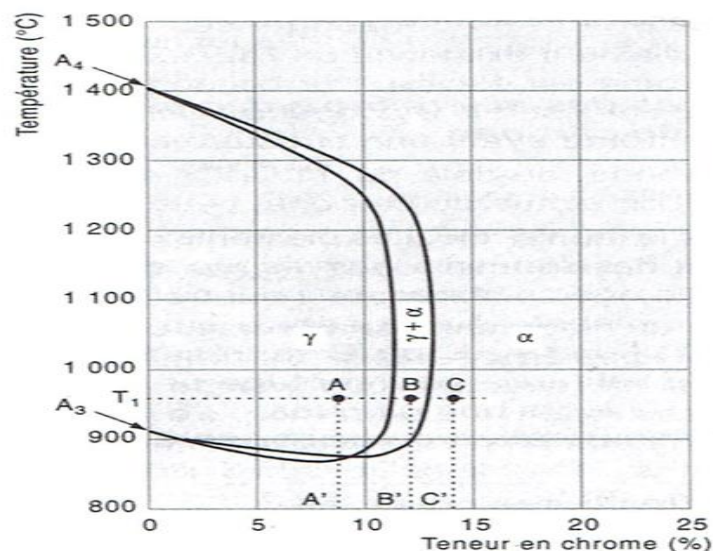
- Les aciers ferritiques (structure cubique centrée CC) ;
- Les aciers martensitiques (structure quadratique)
- Les aciers austénitiques (structure cubique face centrée CFC).
- Les aciers austéno-ferritiques ou acier duplex.

Ces principaux groupes se distinguent sur le plan métallurgique et sont très différents du point de vue propriétés physique et mécanique.

### II.2.1 Aciers inoxydables ferritiques

Ils sont appelés ferritiques parce que leur structure cristalline est la même que celle du fer à température ambiante. Ils ont une teneur en carbone très faible, de l'ordre de 0,07%. La teneur en chrome est comprise entre 11 et 29%.

Pour une concentration en chrome inférieure à 25% et tant que la boucle  $\gamma$  n'est pas traversée, les alliages fer-chrome sont ferritiques à toutes températures (**Fig II.2**).



**FigII.2** : Partie du diagramme Fe-Cr

La résistance à la corrosion s'améliore avec l'augmentation de la teneur en chrome. Aussi, les ferritiques disposent de bonnes caractéristiques mécaniques, leurs limites d'élasticité sont plus importantes que celle des austénitiques. Ils ont un faible coefficient de dilatation ( $12 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ), une ductilité moyenne ( $A\% \sim 18\%$ ) et une grande conductivité thermique.[3]

Les aciers ferritiques sont insensibles à la corrosion sous contrainte, ils ne prennent pas la trempe, ils sont magnétiques à l'état adouci. (Chauffage à la température d'austénisation suivi d'un refroidissement à l'air).

Des additions de titane, niobium et plus rarement de zirconium présentant une grande affinité au carbone et à l'azote permettent la formation de carbonitrides limitant la croissance des grains. Cette "stabilisation" est importante en particulier pour le contrôle de la taille des grains.

La résistance à la corrosion des aciers ferritiques dépend essentiellement de la concentration en chrome ainsi que celle des éléments d'additions.

- 18-20 % de chrome + 1-2 % molybdène améliore la tenue à la corrosion générale.
- 25% de chrome + 2-3 % de molybdène, conduit à une bonne résistance à la corrosion dans les milieux neutres chlorurés tels que l'eau de mer.
- 14-20 % de chrome + faible concentration en éléments réfractaires tel que le (V, W, Nb,) améliore la tenue à la corrosion sèche.



**FigII.3** métallographie d'un acier inoxydable ferritique. [6]

Ces aciers se comportent de manière satisfaisante dans la plupart des cas de corrosion atmosphérique. En atmosphère agressive (notamment en présence de chlorures) le risque principal est la corrosion par piqûres ou crevasses.

Les aciers inoxydables ferritiques sont utilisés dans le domaine des ustensiles ménagers (cuillères, éviers...), dans le domaine alimentaire et en milieu très agressif vis-à-vis des chlorures (eau de mer). [4]

### II.2.2 Aciers inoxydables martensitiques

Les aciers inoxydables martensitiques sont connus depuis plus de 70 ans. Ils sont en constante évolution. Pour obtenir une structure martensitique il faut chauffer l'acier jusqu'à une température d'austénisation c'est-à-dire à l'intérieur de la boucle  $\gamma$  puis provoqué un refroidissement très rapide par trempe de l'acier à structure austénitique dans de l'eau ou l'huile.

La teneur en carbone doit être d'autant plus forte que la concentration en chrome est élevée.

Généralement les aciers inoxydables martensitiques comprennent de 12 à 18% de Cr et des teneurs en carbone pouvant atteindre 1%. De nombreux éléments d'alliages (Ni, Mo, Si, Ti, Nb...) permettent un large éventail de propriétés et conduisent à des applications aussi variées que la construction mécanique, l'outillage, la coutellerie... [5]

Les aciers inoxydables martensitiques ont une bonne résistance à la corrosion (due au chrome) et des caractéristiques mécaniques élevées.

Les aciers martensitiques sont utilisés lorsque l'on recherche des caractéristiques de résistance mécanique élevées.



**FigII.4** métallographie d'un acier martensitique. [6]

À l'exception des aciers martensitiques au nickel, riches en chrome, ces aciers sont les moins résistants des aciers inoxydables et ils ne donnent satisfaction que dans les milieux peu agressifs. Ils sont moins résistants à la corrosion que les aciers ferritiques.

### II.2.3 Aciers inoxydables austénitiques

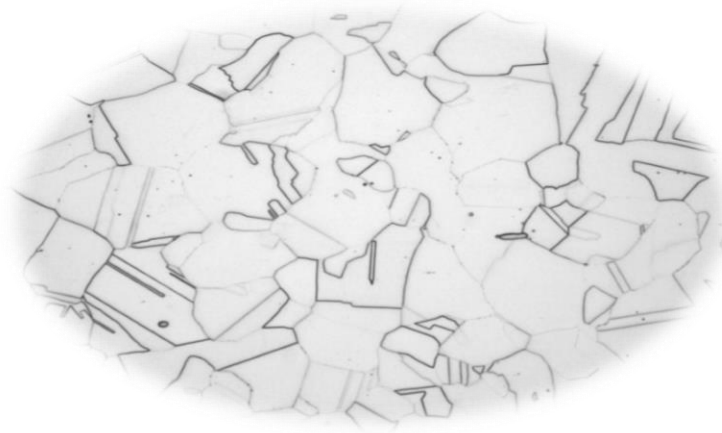
Les aciers inoxydables dits austénitiques ou  $\gamma$ , parce qu'ils conservent à la température ambiante la structure gamma. On peut voir sur la figure 8 qu'une nuance à 18% Cr et 8 % Ni est entièrement austénitique à 1100 °C.

Les aciers austénitiques présentent une résistance chimique très élevée, une ductilité comparable à celle du cuivre ou du laiton et aussi de très bonnes caractéristiques mécaniques.

Les teneurs en éléments d'addition tournent autour de 18 % de chrome et 10 % de nickel. La teneur en carbone est très basse.[7]

La classification des aciers austénitiques vis-à-vis de la corrosion peut se résumer ainsi :

- Les nuances de base du type 18-10 contenant de 0,02 à 0,5% de carbone, plus au moins sujettes à la sensibilisation à la corrosion intergranulaire selon leur teneur en carbone.
- Les nuances dites stabilisées vis à vis de la corrosion intergranulaire par additions du titane ou niobium.
- Les nuances à résistance à la corrosion générale améliorée par l'addition du molybdène et parfois du cuivre.
- Les nuances à la résistance aux milieux acides sont augmentées par les teneurs en Cr, Ni et Mo.
- Les nuances plus résistantes à l'oxydation à chaud grâce à une addition du silicium.



**Fig II.5** métallographie d'un acier inoxydable austénitique.[6]

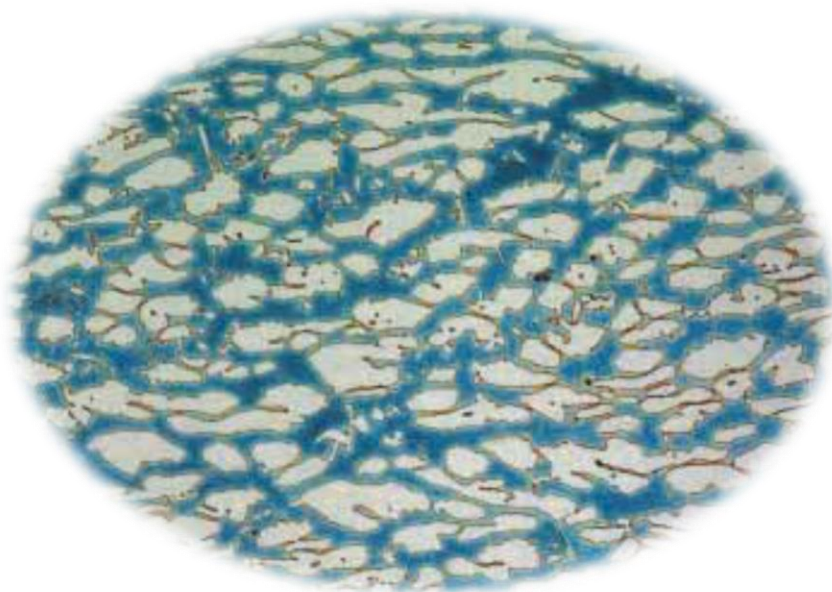
La grande stabilité structurale des aciers inoxydables austénitiques dans un large domaine de température permet de les utiliser à la fois à basse température pour le stockage de gaz liquides et à haute température dans les échangeurs de chaleur. Les industries chimiques, parachimiques et pétrochimiques constituent les domaines d'emploi préférentiels des aciers austénitiques. Ils sont également utilisés dans le domaine biomédical pour la fabrication d'outils chirurgicaux (aiguilles, scalpels, etc.) et d'implants temporaires, notamment en chirurgies orthopédique et cardiaque

#### II.2.4 Aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)

Les aciers austéno-ferritiques sont des mélanges biphasé ferrite et austénite (d'où leur nom anglais de duplex), et contiennent des teneurs en chrome, molybdène et azote relativement élevées. Ils sont obtenus par trempe depuis une structure mixte austénite-ferrite.

Les principales nuances contiennent 22 à 25 % de chrome et 4 à 7 % de nickel. Les incorporations de molybdène (3 ou 4 %) et d'azote (0,1 à 0,3 %) permettent de limiter les corrosions par piqures et par crevasses.

Les aciers duplex ont une résistance à la corrosion meilleure que celle des aciers ferritiques et une haute résistance mécanique que ceux des aciers austénitiques. Ils sont utilisés dans des conditions relativement agressives tel que l'industrie chimique, pétrolière et maritime. [4]



**Fig II.6** métallographie d'un acier inoxydable austéno-ferritiques (duplex). [6]

## II.3 L'acier inoxydable et le film passif

### II.3.1 La passivation

À l'exception des métaux nobles comme l'or, la surface des métaux est toujours oxydée. Si cette couche de corrosion est soluble dans le milieu aqueux environnant, le processus se propage progressivement jusqu'au cœur du matériau par un mécanisme de formation/dissolution de la couche d'oxydes. Au contraire, si la couche de corrosion est peu soluble et reste en surface sous forme solide, elle ralentit, voire inhibe, le phénomène de corrosion. Cette couche de corrosion est appelée « film passif » car l'alliage n'est plus réactif vis-à-vis du milieu extérieur.

### II.3.2 Film d'oxyde

Les aciers inoxydables se recouvrent d'un film d'oxyde protecteur, très mince à la surface de l'alliage métallique leur conférant une bonne résistance à la corrosion. Cette couche passive mesure 1 à 3 nanomètre d'épaisseur [8], elle se forme et se renouvelle seul en présence d'oxygène ou d'eau. Elle se compose d'un mélange d'oxyde de fer, oxyde de chrome et, si le molybdène est présent dans l'acier en bloc, on aura la présence d'un oxyde de molybdène. [9]

Pour le cas des aciers inoxydables, les atomes de chrome réagissent avec le dioxygène de l'air et forment une couche protectrice d'oxyde de chrome.

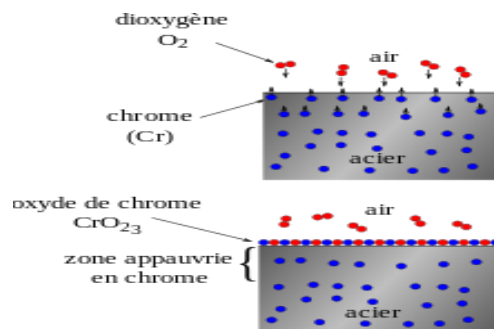
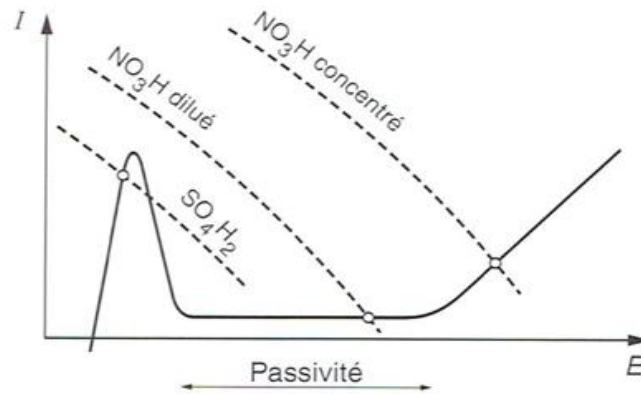


Fig II.7 Mécanisme de passivation d'un acier inoxydable

### II.3.3 Stabilité du film passif

La couche passive est stable, mais dans certaines conditions seulement. Cependant, la stabilité et les propriétés protectrices des films d'oxydes relèvent plutôt de facteurs structuraux et cinétiques. Les éléments d'alliage comme le chrome améliorent la stabilité de ces films. Quand un choc a lieu dans un milieu particulièrement agressif, l'acier inoxydable perd localement sa passivité, il devient plus susceptible de se corroder.



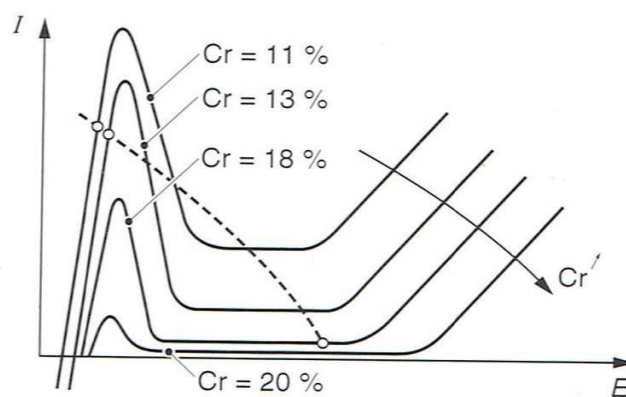
**Fig II.8** courbes de polarisation des aciers inoxydables

#### II.4 Influence du pourcentage de chrome dans les inox

La résistance à la corrosion humide des aciers inoxydables est principalement liée à leur teneur en chrome. Ainsi, il faut s'attendre à des caractéristiques de corrosion :

- Médiocres pour des teneurs en chrome situées entre 11 à 13%.
- Moyennes, pour les concentrations en chrome situées entre 14 à 15%.
- Haut de gamme, pour les teneurs plus élevée de 16 à 18%.
- Exceptionnelles, pour les concentrations supérieures de 21 à 25%.

A ces différents niveaux, des additions de molybdène ou de cuivre de quelques pour-cent améliorent le film passif, en particulier en milieux chlorurés et acides. [1]



**Fig II.9** : Influence du chrome sur les courbes anodiques des aciers inox. [1]

**CHAPITRE III**  
**CORROSION PAR PIQUES, THEORIES ET**  
**METHODES D'ETUDE**

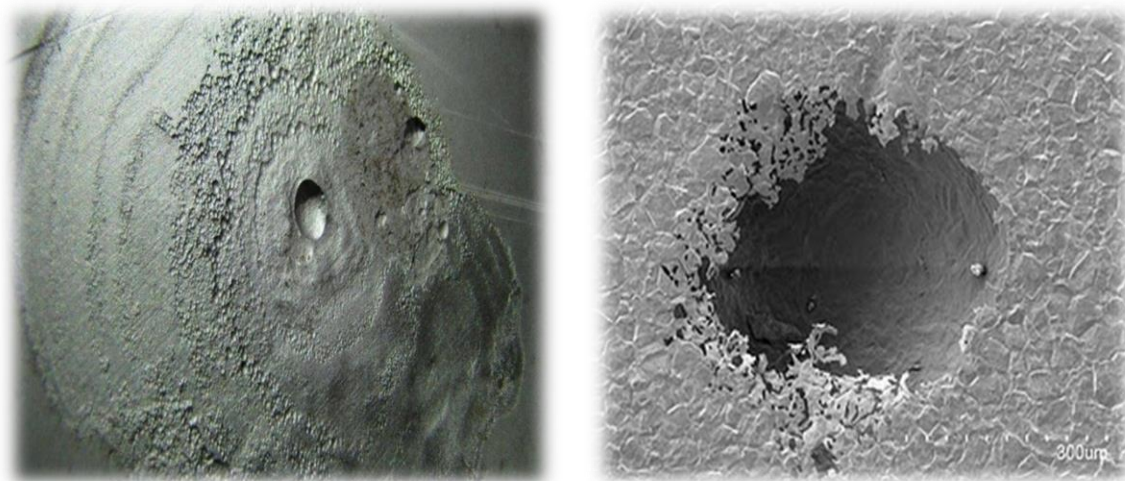
### III.1 Introduction

La corrosion est un phénomène qui ne peut être négligé, la sélection des matériaux pour une application particulière dans un milieu agressif est faite en tenant compte de la résistance à la corrosion mais aussi des paramètres mécaniques, de mise en forme, coût et disponibilité.

Des milliers d'essais sont réalisés chaque année pour essayer de comprendre et de réduire les dommages causés par la corrosion. Plusieurs méthodes ont été développées pour suivre l'évolution dans le temps de la dégradation des aciers dans différents milieux agressifs.

Plusieurs méthodes sont utilisées en même temps pour expertiser un seul phénomène lié à la corrosion. Les types de corrosion varient en fonction des matériaux et des milieux et chaque type ne peut être évalué correctement que si la méthode de caractérisation utilisée est appropriée. [10]

Parmi les types de corrosion nous citons **la corrosion par piqure**.

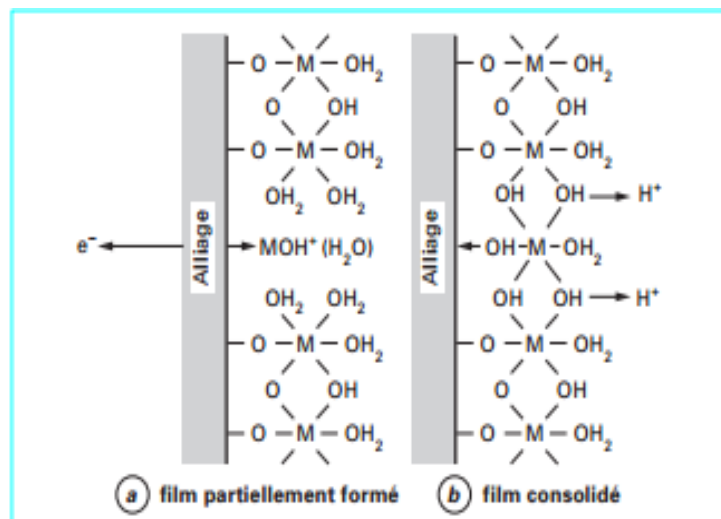


**FigIII.1** : Corrosion par piqûres sur aciers inoxydables.

La corrosion par piqûre est une forme poussée de corrosion localisée. Elle se produit localement formant des petits points à la surface du métal. Elle provoque des dommages beaucoup plus importants que la quantité de métal dissous ne pourrait le laisser supposer [11]. En raison du faible rapport entre la surface anodique et la surface cathodique, ces piqûres peuvent se développer rapidement et finir par perforer intégralement la structure métallique.

### III.2 Phénomène de passivité

Un métal très réducteur peut s'oxyder vite pour se recouvrir d'un film d'oxyde mince (quelques nanomètres d'épaisseur) mais protecteur vis-à-vis de la corrosion. Dénommé « film passif » ou « couche passive », il limite considérablement la vitesse de corrosion ultérieure du métal, au point de la rendre le plus souvent négligeable en pratique. Un métal est passif s'il résiste à la corrosion dans un environnement où existe une grande tendance thermodynamique de réaction (faible vitesse de corrosion, potentiel actif) [11-12]. La surface passivée d'un acier inoxydable peut assumer facilement la fonction de cathode lors d'une corrosion locale ou en cas de corrosion par contact [13]. Les aciers inoxydables sont autopassivables, le schéma le plus utilisé pour décrire le mécanisme de formation de leur couche passive est celui donné par Okamoto et Shibata (**FigIII.2**).



**FigIII.2 :** film passif sur aciers inoxydable selon Okamoto et Shibata.

### III.3 Cause d'amorçage des piqûres

Les piqûres s'amorcent sur les points faibles de la surface des inox que constituent les inclusions non métalliques (sulfures, oxydes carbures) ; il est donc important, préventivement, d'avoir sur un inox la meilleure propreté inclusionnaire.

- **Les sulfures :** En général, tous les sulfures sont nocifs mais surtout les sulfures de manganèse (MnS) particulièrement actifs pour l'amorçage des piqûres. Localement dépassivants en surface, ils sont de surcroît très solubles dans l'eau et dans d'autres milieux réputés peu agressifs. Leur dissolution va donner naissance à une micro caverne, zone confinée dans laquelle le pH va rapidement diminuer et la concentration en chlorures augmenter pour donner naissance à un début de corrosion.

Pour compenser les sulfures de manganèse, il est recommandé d'ajouter du titane, qui présente plus d'affinités pour le soufre et dont les sulfures sont peu solubles en milieux chlorés.

- **Les oxydes** : Moins solubles que les sulfures, leur potentiel électrochimique cathodique favorise néanmoins la dissolution de la couche passive de leur voisinage. Plus durs, ils peuvent provoquer lors des opérations de transformation des décohésions à l'interface matrice/inclusions créant ainsi des microcavités engendrant la formation de piqûres.
- **Les carbures** : La présence de carbures de chrome peut provoquer des zones de déchromisation locales qui deviennent des zones moins résistantes à la piqûre et donc sources d'amorçage.

#### III.4 Mécanismes de la germination des piqûres

Le phénomène de piqûration dépend essentiellement de la teneur en ions chlorures, du pouvoir oxydant du milieu environnant, de la composition chimique et de l'état de surface de l'inox. L'amorçage des piqûres comporte en général plusieurs étapes :

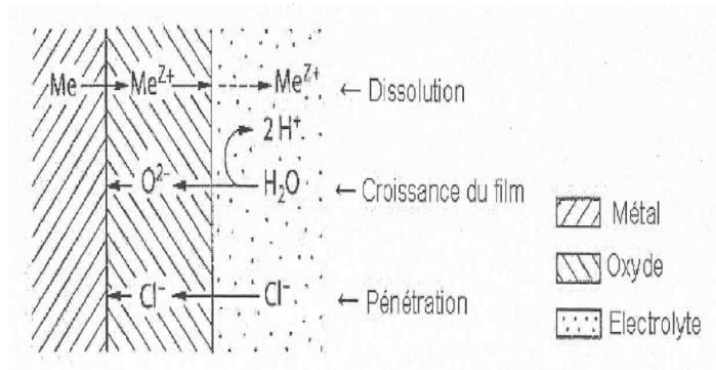
- L'adsorption d'ions chlorure sur la couche passive.
- La pénétration des ions chlorures dans la couche passive entraînant la formation de chlorures métalliques
- L'accélération de la dissolution anodique sous l'action des chlorures métalliques de type  $MCl_n$  et la rupture de la couche passive.

Après amorçage et développement, une piqûre peut aussi se re-passiver [14] dans les premiers stades de son développement en évacuant hors de la piqûre des espèces agressives telles que les chlorures. La température accentue l'agressivité des chlorures et autres espèces dangereuses.

Trois mécanismes principaux sont avancés par la plupart des auteurs pour expliquer les processus conduisant à la rupture de la passivité ; ce sont les mécanismes de pénétration, de rupture de film et d'adsorption.

### III.4.1 Le mécanisme de pénétration

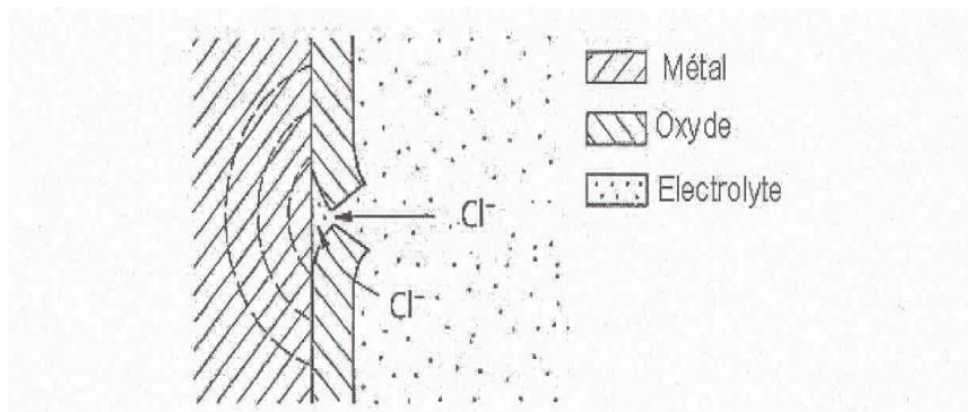
Le mécanisme de pénétration postule que les ions chlorures sont incorporés dans le film et transportés vers l'interface métal-film, où ils vont attaquer directement le métal.



**FigIII.3** Amorçage des piqûres par pénétration d'ions agressifs. [15]

### III.4.2 Mécanismes par rupture mécanique du film

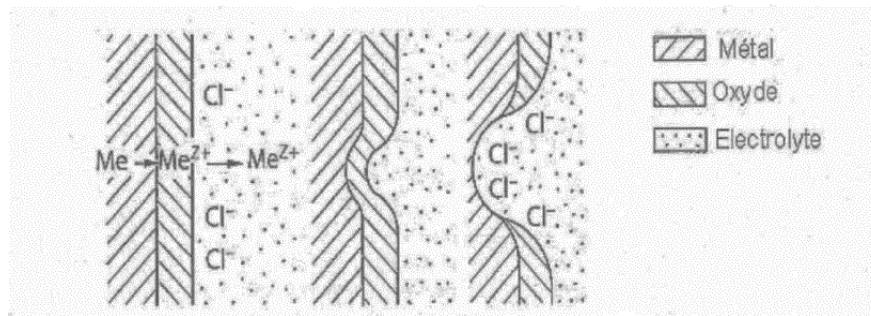
Le mécanisme de rupture, suivant lequel la mise à nu locale du métal est le résultat d'une fissuration mécanique du film, due aux forces d'électrostriction nées de l'intense champ électrique régnant dans le film.



**FigIII.4** rupture du film passif. [15]

### III.4.3 Mécanismes de rupture de passivité provoquée par adsorption

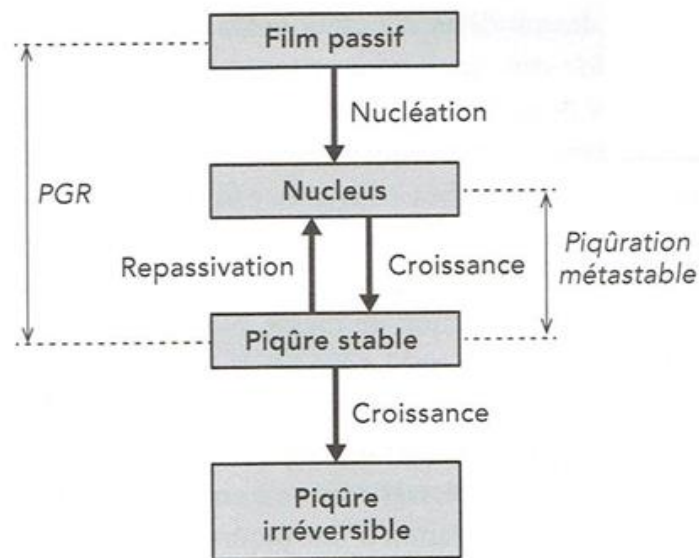
Le mécanisme d'adsorption, pour lequel les chlorures adsorbés à l'interface film solution accélèrent la dissolution des cations contenus dans le film, provoquant localement son amincissement voire sa disparition.



**FigIII.5** adsorption d'ions agressifs. [15]

### III.5 Etapes de la piquation

L'établissement d'un régime de piquation stable s'effectue en plusieurs étapes, que l'on peut réduire à troisseulement [16-18], quel que soit le matériau concerné(**FigIII.6**)



**FigIII.6** : représentation schématique des différentes étapes de piquation

- **L'étape d'amorçage** (ou nucléation de la pique) correspond à la rupture locale du film passif, sans corrosion significative du métal sous-jacent.
- **La croissance métastable** comporte une dissolution significative du métal sous-jacent, à l'échelle micrométrique, mais peut laisser place à une repassivation tant que la pique n'a pas atteint un stade critique de développement.
- **La stabilisation de la pique** survient lorsqu'un stade critique de développement est atteint, à partir duquel on considère que la pique ne peut plus se repassiver.

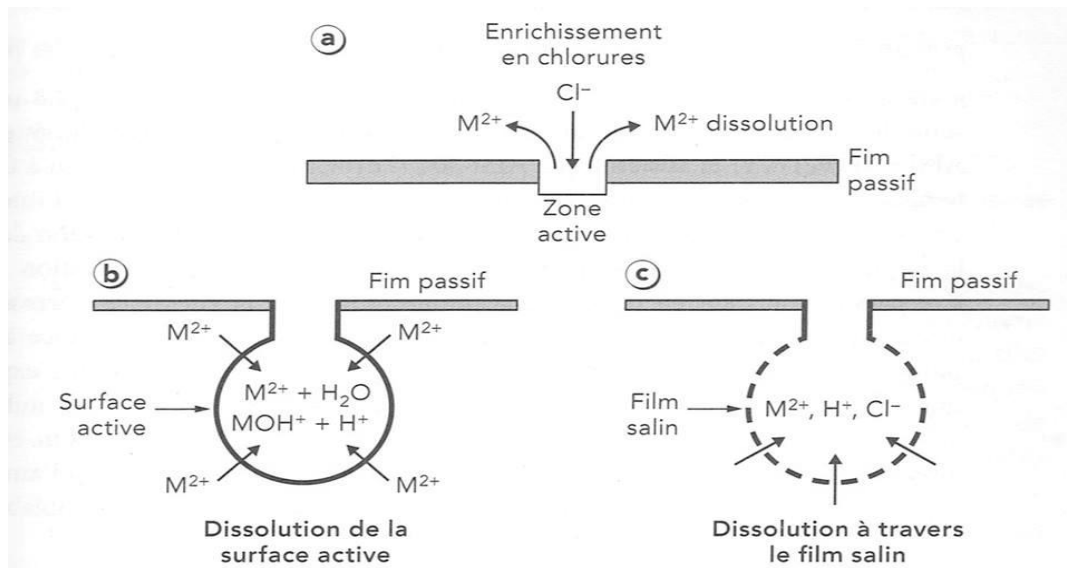
### III.6 Croissance des piques

Une fois la pique amorcée, la dissolution anodique de la zone du métal mise à nu par la rupture locale du film passif entre en compétition avec sa repassivation.

La dissolution produit des cations métalliques en partie évacués dans la solution environnante, ce qui crée en retour un flux de chlorures vers la pique pour compenser l'excès de charge électrique (**Fig III.7**).

Tant que la repassivation n'est pas intervenue, la dissolution anodique creuse le métal en profondeur, accentuant l'enrichissement local en cations, en chlorures et aussi l'acidité engendrée par l'hydrolyse des cations. Plus la pique est confinée, plus l'enrichissement en chlorures et l'acidification sont importants (**Fig III.8**) ; les conséquences extrêmes de cette situation sont :

- ✓ L'abaissement local du pH en fond de pique en dessous du pH de dépassivation, ce qui fait que le métal y reste actif alors que près de l'embouchure le pH plus élevé permet la repassivation ;
- ✓ La précipitation d'un film salin empêchant ensuite toute repassivation.

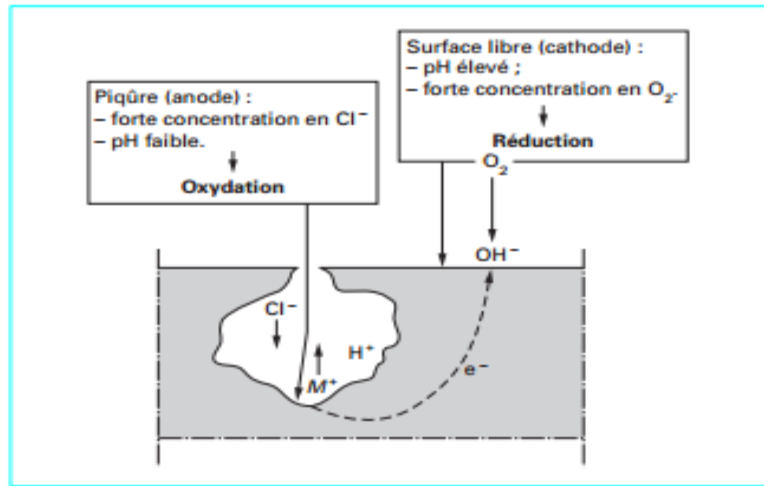


**FigIII.7** : schéma de développement d'une pique amorcée

(a) production de cations et enrichissement local en chlorures

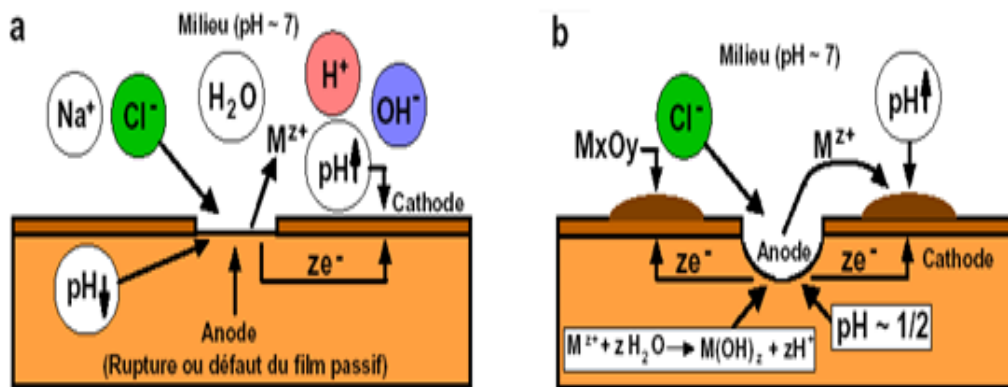
(b) creusement de la pique et acidification

(c) formation d'un film salin



**FigIII. 8** propagation des piqûres en milieu chloruré.

La croissance intervient dès qu'une piqûre a germé et la densité locale de courant peut atteindre plusieurs dizaines d'Ampères par cm<sup>2</sup>. Ces densités de courant conduisent à une accumulation de produits de corrosion et d'halogénures qui produisent catalytiquement une augmentation de la dissolution de l'oxyde. La repassivation ne peut donc avoir lieu et on observe la précipitation d'un film salin. Dans la piqûre, l'hydrolyse des ions métalliques conduit à une acidification. [19]



**FigIII.9** Mécanisme de croissance d'une piqûre

a) amorçage    b) propagation de la piqûre

L'accumulation de produits de corrosion solubles (ions) ou insolubles dans les piqûres augmente l'effet de la pile de concentration, pour cette raison les piqûres sont décrites comme un phénomène auto-catalytique.

### III.7 Evaluation de la tendance d'un métal à la corrosion par piqûres

La tendance d'un métal à la piqûration est estimée par. [20]

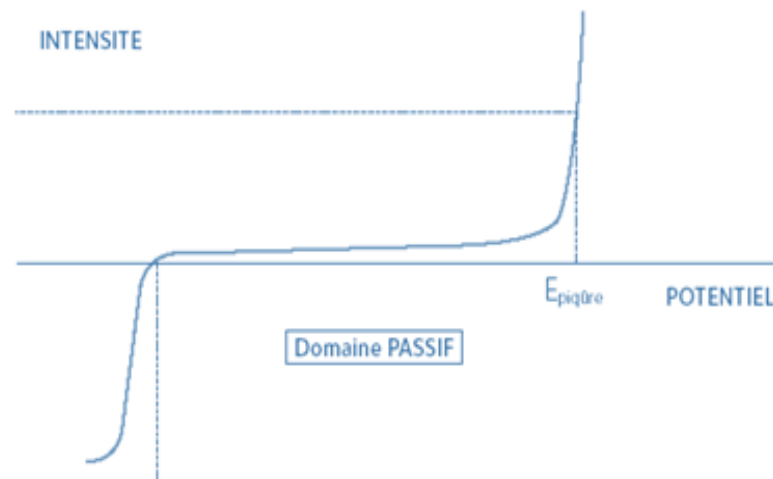
- La détermination du potentiel de piqûration.
- La détermination de la concentration minimale en anions agressifs dans la solution causant la piqûration.
- La mesure du nombre de piqûre par unité de surface et aussi du diamètre et de la profondeur des piqûres dans une solution standard.

### III.8 Méthodes d'études de la piqûration :

Plusieurs approches existent pour l'étude de la corrosion par piqûre mais les plus utilisées sont :

#### III.8.1 Méthode électrochimique :

Un échantillon est immergé dans un électrolyte corrosif auquel est appliqué un balayage croissant en potentiel jusqu'à rupture du film passif. Lors de cet enregistrement potentiodynamique (intensité/ potentiel), l'augmentation de l'intensité correspond au potentiel de piqûres  $E_{piqûre}$ . [21]



**FigIII.10** Profil de polarisation d'un matériau passivable

Le potentiel de piqûre correspond au potentiel d'amorçage de piqûres stables.

- ❖ Si le potentiel pris par l'inox dans un milieu donné est inférieur au potentiel de piqûre => l'acier inoxydable ne se pique pas.

- ❖ Si le potentiel pris par l'inox dans un milieu donné est supérieur au potentiel de piqûre  $\Rightarrow$  l'acier inoxydable se corrode.
- ❖ Plus le potentiel de piqûre sera élevé, meilleure sera la résistance à la corrosion de la nuance. En dehors de la piqûre, le film passif est toujours présent pour protéger l'inox.

### III.8.2 Méthode chimique :

On utilise des solutions contenant des chlorures et des substances ayant un potentiel redox plus élevé que le potentiel de rupture. La solution la plus utilisée contient du chlorure ferrique, les ions chlorures jouent le rôle d'oxydant. [22]

### III.8.3 Méthode optique :

Un temps d'induction peut être déterminé par éllipsométrie, sa valeur est cependant différente de celle obtenue par la méthode électrochimique lorsqu'on opère à une seule longueur d'onde.

Cette méthode est relativement compliquée car les résultats obtenus pour une seule longueur d'onde ne peuvent donner facilement une interprétation quantitative. [22]

### III.8.4 Méthode électrique

La formation de la première piqûre est détectée par l'enregistrement du bruit de la cellule contenant l'échantillon [21], lorsque l'électrode reste recouverte d'un film uniforme le bruit observé est un bruit blanc.

La rupture de l'oxyde à une tension donnée est immédiatement détectée (au temps  $\tau$ ) par l'apparition d'impulsions importantes et ininterrompues.

Le temps  $\tau$  correspond à des valeurs inférieures ou égales au dixième de seconde.

## III.9 protection contre la corrosion par piqure

Le but d'une telle protection est d'isoler physiquement le métal du milieu. Bien qu'il n'existe pas une technique qui élimine carrément les piqûres, un certain nombre de technique existe pour minimiser les piqûres et déplacer le potentiel de piqûration vers des valeurs plus sécuritaires.

### III.9.1 La protection cathodique :

La protection cathodique repose sur le fait que, si toute la surface d'un métal est rendue cathodique par une électrode externe, la corrosion ne se produit pas. En générale, un courant continu de faible voltage est le courant externe conférant la protection. La borne positive de la source du courant est connectée à une anode auxiliaire placée à distance de l'ouvrage à protéger. L'ouvrage est lui-même connecté à la borne négative et le courant passe de l'anode

à la structure protégée. Celle-ci est en général revêtue de peinture ou de bandes protectrices parce que le courant nécessaire pour protéger une structure non revêtue serait trop élevé pour que le système soit rentable. Donc, le revêtement ou les bandes sont la toute première défense et la protection cathodique se charge des défauts de ce revêtement.

Les anodes sacrificielles (alliages de zinc, d'aluminium ou de magnésium) sont utilisées également. Dans ce cas, l'électrode auxiliaire est d'un métal plus actif que le métal à protéger qui devient la cathode. Un courant externe est alors inutile, mais la protection cesse si l'anode est complètement usée.

### III.9.2 Protection anodique :

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique.

Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique. [23-24]

### III.9.3 Inhibition :

Les protections cathodiques et anodiques essaient toutes les deux d'utiliser les mesures électrochimiques pour réduire la vitesse de corrosion des métaux par polarisation externe. Il existe une autre approche qui gêne les réactions de corrosion, soit en réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux.

C'est ce qu'on appelle l'inhibition. On agit sur le réactif en ajoutant un composé qui aura pour effet d'établir une barrière entre le métal et la solution. Les inhibiteurs doivent être:

- Actifs à faibles concentrations.
- Ne pas modifier les propriétés physiques de la solution.
- Être faciles à mettre en œuvre et peu onéreux.

Le domaine d'emploi se limite aux appareillages dans lesquels la solution est stagnante ou se déplace en circuit fermé. [23-25]

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

### IV.1 Introduction

La corrosion de la calandre du condenseur d'éjecteur de maintien l'unité de dessalement ; ne cesse de perturber la production de l'usine en eau dessalée. Les tentatives de réparation de cette calandre par rechargement en soudure n'arrivent pas à maintenir l'unité en marche pour une durée importante, vu que des perforations apparaissent de nouveau après chaque réparation.

Des questions très importantes se posent : « qu'est-ce qui peut provoquer cette corrosion et comment le faire stopper dans le proche avenir ? »

Face à cette préoccupation, on a essayé de mener ce travail qui a pour but :

- D'étudier le type de corrosion localisé au niveau de la calandre du condenseur d'éjecteur du maintien.
- De procéder à une expertise afin d'interpréter les causes réelles de cette corrosion.

### IV.2 Fiche technique du condenseur l'unité de dessalement SIDEM - type 3T240

- Année de fabrication : 1992.
- Calandre (enveloppe) : acier inoxydable 316L.
- Plaque tubulaire : acier inoxydable 316L.
- Tubes : Titane.
- Boite à eau : acier inoxydable 316L.
- Pression faisceaux tubulaires : 2,5Kg/cm<sup>2</sup>.
- Pression calandre : sous vide.
- Prix du condenseur : 28.048€.

### IV.3 Présentation du problème

Depuis l'installation de l'unité de distillation SIDEM en 1992, la désinfection de l'eau de mer se faisait par chloration. Après 7 ans, les exploitants ont décelé les premières apparitions de corrosion par piqure dans la calandre du condenseur.



**Fig IV.1** calandre du condenseur

Pour remédier à cet état de fait, il a été décidé en 1999 à la réfection du condenseur par soudure, ainsi qu'un changement de la méthode de désinfection (l'électro-chloration). Après deux années seulement d'exploitation, la corrosion est apparue dans la calandre. Après cela, il a été décidé de remplacer le condenseur, mais en 2003 le nouveau condenseur a subi les mêmes dommages qu'en 1999 et 2001. En conclusion, il s'est avéré que depuis l'utilisation de la nouvelle méthode de désinfection, la corrosion s'accélère d'une façon inquiétante.

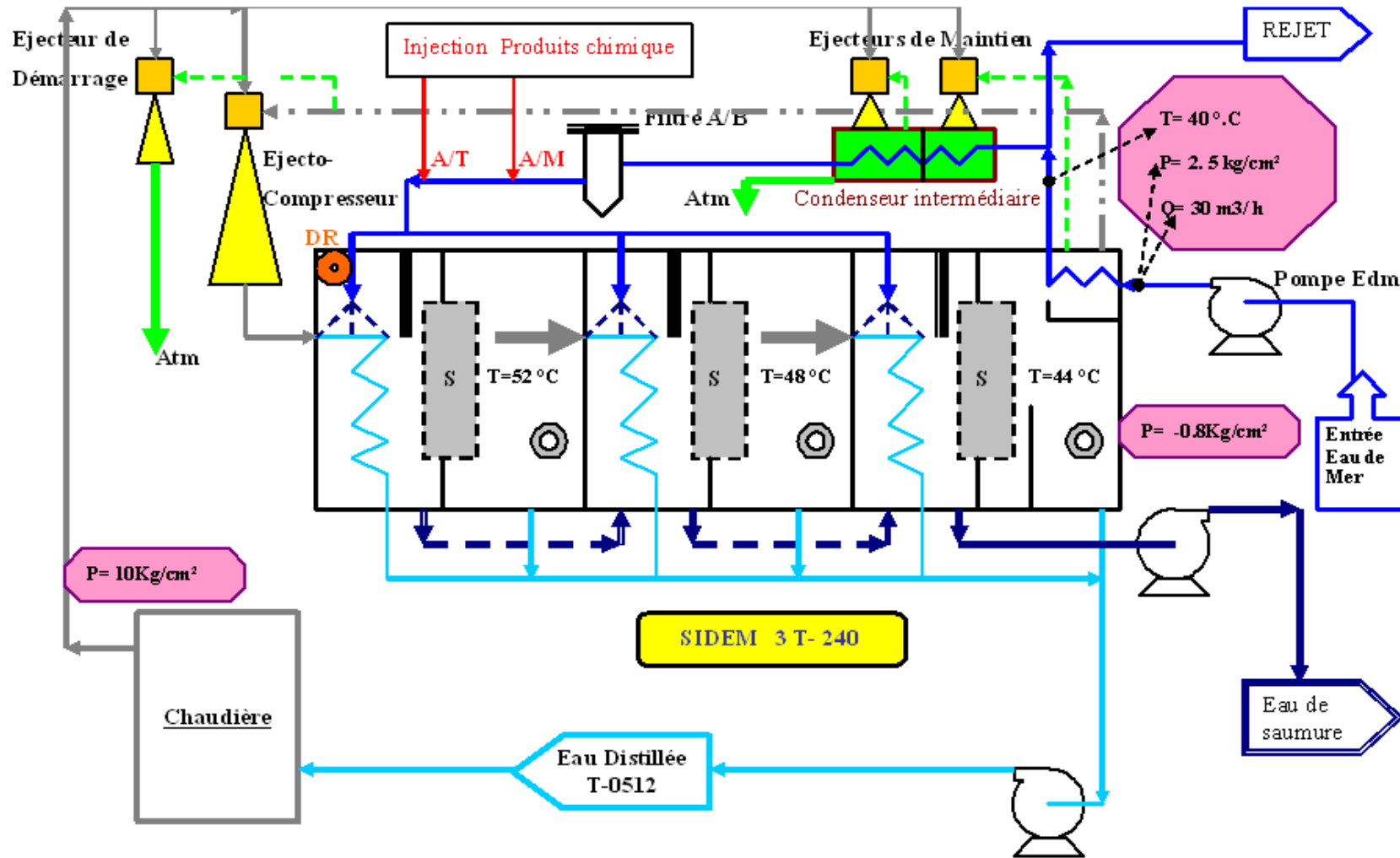


Fig IV.2 Schéma de circuit de l'eau de mer et l'eau distillée

#### IV.4 Analyse et traitement des fluides

Afin de savoir l'influence de l'électro-chloration sur l'agressivité de l'eau distillée à la sortie du SIDEM, on a exploité les archives du laboratoire GP1/Z relatifs au bilan des analyses durant les années précédentes.

##### IV.4.1 Analyse du pH

Vu la coïncidence des dates perforation par corrosion enregistrées au niveau de la calandre du condenseur et de la mise en service de la station d'électro-chloration il était pour nous primordial d'avoir l'historique de l'évolution des valeurs des pH enregistrés depuis 2002. (Tab IV.1)

**Tab IV.1** Évolution des valeurs des pH enregistrés depuis 2002

Année	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
<b>pH</b>	6.3	6.01	5.98	5.77	5.41	5.32	5.11	5.02	5.00

La chute du pH remarquée entre 2005 et 2010, nous à pousser à mettre l'accent sur l'influence de l'électro-chloration dans la diminution du pH.

##### IV.4.2 Analyse du taux de chlorure

Sachant que la corrosion s'accélère par l'acidité du milieu et la présence des chlorures, on a effectuée des analyses de chlorures sur le condensat vapeur et l'eau distillée du bac (à l'arrêt de l'électro-chloration). Les résultats sont portés dans le (Tab IV.2).

**Tab IV.2** analyses de chlorures

Échantillons	Chlorures Cl <sup>-</sup> (mg/l)
<b>Eau distillée du bac</b>	0.05
<b>Condensat de SIDEM-A</b>	0.04

La présence des chlorures a été décelée principalement dans le condensat de la vapeur et dans l'eau distillée. Une variation importante des teneurs des chlorures avant et après l'opération de l'électro-chloration a été enregistrée au niveau de l'eau de mer, l'eau distillée et condensat vapeur. Le phénomène de cette corrosion se déroule dans un milieu désaéré, c'est-à-dire que l'oxydant dominant dans ce cas est l'hydrogène.

Dès la formation des premières gouttelettes d'eau au niveau de la paroi interne de la calandre du condenseur d'éjecteurs, un enrichissement local en ions chlorures sera enregistré ce qui entraîne une dissolution brusque.

La température fait augmenter la vitesse de dissolution du métal car elle entraîne une baisse de solubilité de l'oxygène dans ce milieu ce qui signifie que l'acier inoxydable se repassive difficilement. En d'autre terme la corrosion est accélérée dans ces zones appauvries en oxygène d'où on assiste à une dépassivation et apparition des piqûres. L'effet corrosif des gaz incondensables n'est pas négligé.



**Fig IV.3** Description du condenseur d'éjecteur de maintien type 3T240 « SIDEM »

#### IV.4.3 Analyse chimiques de l'eau de mer

L'eau de mer est la plus corrosive des eaux utilisées dans les usines de traitement. Sa nature corrosive est aggravée par la présence des chlorures sulfates, bromures, bicarbonates, nitrates, phosphates ainsi que de l'oxygène dissous. L'action destructive de l'eau de mer se résume par la dégradation mécanique, physique, chimique, électrochimique

où biologique du matériau. L'analyse chimique de l'eau de mer effectuée au GP1/Z à donner une composition chimique moyenne présentée dans le (Tab IV.3).

**Tab IV.3** Composition chimique de l'eau de mer

Constituants	Teneur en ppm
<b>Chlorure (Cl<sup>-</sup>)</b>	19888 à 20680
<b>Sulfate (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>)</b>	2719 à 2766
<b>Bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</b>	120
<b>Fluorure (F<sup>-</sup>)</b>	64.80
<b>Bromures (Br<sup>-</sup>)</b>	80
<b>Sodium (Na<sup>+</sup>)</b>	10658 à 12000
<b>Magnésium (Mg<sub>2</sub><sup>+</sup>)</b>	1335
<b>Calcium (Ca<sup>+2</sup>)</b>	880 à 884
<b>Potassium (K<sup>+</sup>)</b>	470

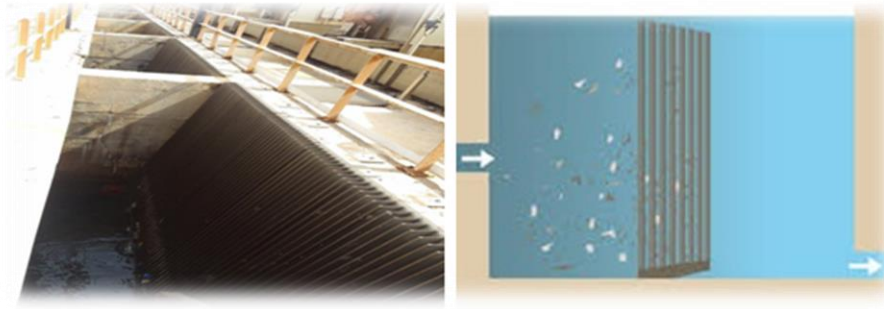
Cette analyse exécutée selon un protocole classique, ne révèle pas les impuretés chimiques et biochimiques que peut contenir cette eau. Une analyse plus poussée, permettrait d'avoir une appréciation de ces éléments mais les moyens de contrôle disponible, au GP1/Z ne permettent nullement de contrôler ces éléments.

**Remarque** :cette analyse peut changer d'un jour à l'autre.

#### IV.4.4 Traitement du fluide (Eau de mer)

L'eau de mer contient des particules solides et organiques qui peuvent altérer l'état des équipements, elle subit certains traitements avant son utilisation dans les unités notamment :

**a. Dégrillage et filtrage** : opération qui permet de protéger la station de traitement contre l'arrivée intempestive de gros objets susceptibles de provoquer des bouchages dans des différents tubes de l'installation. Le dégrillage retient des matières volumineuses chargées par l'eau de mer et qui pourraient défavoriser les traitements ultérieurs. Cette opération est assurée par des grilles fixes ; qui doivent être nettoyées périodiquement, et des filtres rotatifs afin de retenir les petites particules (moules, algues,). L'eau de mer est filtrée et aspirée à partir d'un bassin de rétention puis refoulée vers l'utilisation grâce aux six pompes d'eau de mer.



**Fig IV.4** Dégrillage de l'eau de mer



**Fig IV.5** filtre rotatif

**b-Electro-Chloration** : L'unité d'électro-chloration a pour objet la production de chlore destiné à désinfecter les micro-organismes qui sont responsables de bouchages de tuyauteries et de corrosions de type bactérien, et d'empêcher le développement des substances marines vivantes telles que les moules pouvant se proliférer et causant un bouchage ou une obstruction au niveau des échangeurs à eau de mer. Son principe est basé sur l'électrolyse de l'eau de mer ; avec production de chlore ou d'hypochlorite de sodium «  $\text{NaClO}$  » et injection dans le bassin d'eau de mer.

La chloration est bénéfique pour l'élimination des organismes marins sauf que quand il est en excès il provoque la corrosion acide.



**Fig IV.6** les cellules de l'électro-chloration.

## IV.5 Analyse du matériau

### IV.5.1 Analyse chimique du matériau (acier 316L)

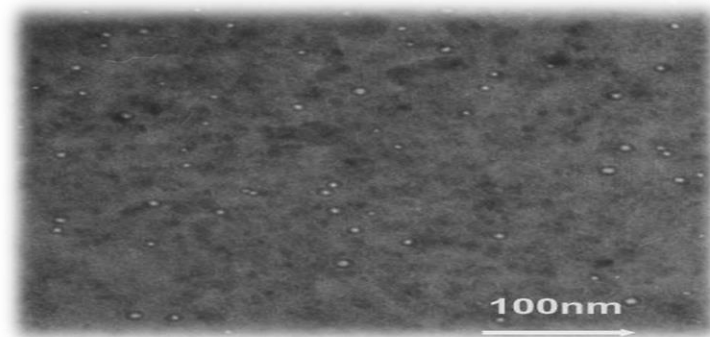
Afin de déterminer la composition chimique du matériau une analyse par spectrophotomètre a été menée, nous avons constaté qu'il s'agit bien d'un acier 316L vu les teneurs enregistrés du chrome, du nickel, du molybdène et du carbone (**Tab IV.4**).

**Tab IV.4** Analyse d'un acier 316L

Composant	%C	%Cr	%Ni	%Mo
Norme requise d'un acier 316L	< 0.03	16-18	10-14	2-3
Teneurs obtenues par analyse	0.03	18	14	3

### IV.5.2 Analyse métallographique du matériau (acier 316L)

Par le biais de l'analyse métallographie de la paroi de la calandre du condenseur d'éjecteur de maintien « SIDEM » il ressort que la structure est comparable à celle définie par analyse chimique : c'est de l'acier inoxydable austénitique (NF 04-102).



**Fig IV.7** métallographie d'un acier inoxydable austénitique avec piqure

## IV.6 Solution proposées

**IV.6.1 Température critique de piquation (CPT)** Lorsqu'on aborde la résistance à la corrosion par piqûres des aciers inoxydables, il est utile d'introduire le concept de température critique de piquation. Pour un milieu chloruré donné, chaque acier inoxydable peut être caractérisé par une température à partir de laquelle la corrosion par piqûres s'amorce et se propage jusqu'à devenir détectable à l'œil nu dans un délai d'environ 24 heures. Au-dessous de cette température, la corrosion par piqûres ne s'amorcera pas avant

un temps infiniment long. C'est la température critique de piqûration (CPT). La CPT constitue une caractéristique de la nuance d'acier inoxydable et du milieu considérés. L'amorçage de la corrosion par piqûres étant aléatoire et la CPT étant sensible aux variations mineures à l'intérieur des nuances ou des produits, on l'exprime généralement sous forme d'une plage de valeurs.

Il sera très recommandé de travailler avec l'eau de mer portée à une température inférieure à la température ambiante pour défavoriser toute activation de la cinétique des réactions de corrosion par pique.

**IV.6.2 propreté inclusionnaire du métal**

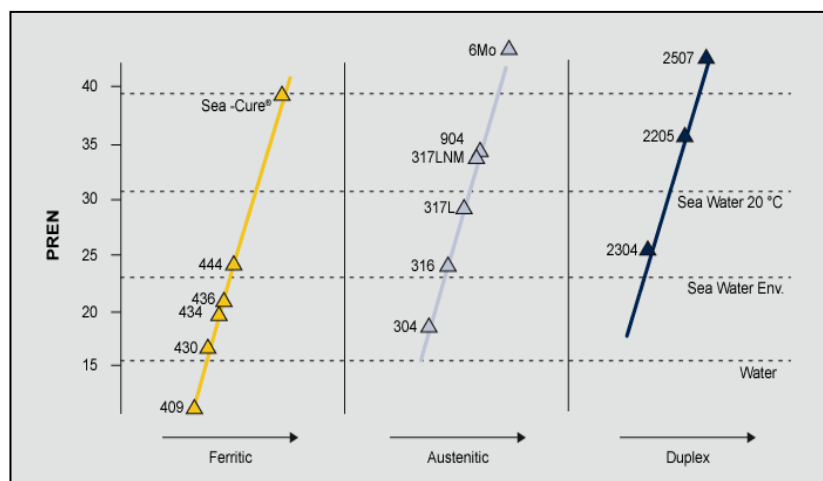
L'analyse chimique qui nous a été fournie par le laboratoire de GP1/Z n'a pas pris en considération les inclusions non métalliques à savoir le soufre et le phosphore. Ces deux éléments indésirables défavorisent l'utilisation du matériau si leurs teneurs dépassent la norme requise qui est de 0.035%. D'où il est recommandé de procéder à une analyse quantitative de ces deux éléments pour ce positionné par rapport au problème.

**IV.6.3 état de surface poli miroir**

L'utilisation de l'inox 316 poli miroir en milieu salin ou corrosif est fortement recommandé. Cette finition poli miroir permet aux impuretés de glissées sur la surface sans qu'elles s'incrustent dans l'inox.

**IV.6.4 Substitution de l'acier 316L par d'autre nuance**

Le chrome, le molybdène, le titane, le niobium, le cuivre et l'azote améliorent la résistance à la corrosion par piqûres des nuances d'acier. Pour quantifier l'effet des éléments d'alliage, il existe un indice de résistance à la corrosion par piqûres : le PREN.



**Fig IV.8** Comparaison des valeurs du PREN pour différents type d'acier

On constate du tableau 5 (**Tab IV.5**) que les nuances d'acier austénitiques (317L, 317LMN, 904L et 6%Mo) et les nuances d'acier austéno-ferritique ou duplex (2304, 2205 et 2507) présentent des valeurs du PREN nettement supérieures à ceux de l'acier 316L c'est-à-dire un potentiel de piqûre aussi plus noble. Le potentiel de piqûres reste le critère essentiel pour évaluer la résistance à la corrosion par piqûres d'un inox. Plus le potentiel de piqûre sera élevé, meilleure sera la résistance à la corrosion d'une nuance.

**Tab IV.5 PREN en fonction de la nuance d'acier**

EN	AISI	UNS	Cr	Mo	Ni	N	PREN
<b>Ferritic grades</b>							
1.4512	409	S40900	11.5				11.5
1.4016	430	S43000	16.5				16.5
1.4113	434	S43400	16.5	1			19.8
1.4526	436	S43600	17.5	1.25			21.6
1.4521	444	S44400	17.7	2.1			24.6
		S44600	27	3.7	2		39.2
<b>Austenitic grades</b>							
1.4301	304	S30400	18.1		8.3		18.1
1.4401	316	S31600	17.2	2.1	10.2		24.1
1.4438	317L	S31703	18.2	3.1	13.7		28.4
1.4439	317LMN	S31726	17.8	4.1	12.7	0.14	33.6
1.4539	904L	N08904	20	4.3	25		34.2
	(6%Mo)		20	6.1	18-24	0.2	43.3
<b>Duplex grades</b>							
1.4362	2304	S32304	23	0.3	4.8	0.1	25.6
1.4462	2205	S32205	22	3.1	5.7	0.17	35.0
1.4410	2507	S32750	25	4	7	0.27	42.5

En Conclusion, Une substitution de l'acier 316L par un autre acier de même type ou de type duplex reste une solution économique car on assiste à un déplacement du potentiel de piqûration vers des valeurs plus noble ce qui va empêcher ou retarder la formation des piqûres.

#### IV.6.5 Entretien de l'acier inoxydable

Les produits inox nécessitent impérativement un entretien régulier. La fréquence de nettoyage est de 3 à 6 mois en milieu agressif (air marin, atmosphère industrielle,).

Le lavage avec des produit tension actif et à l'eau est généralement suffisant pour maintenir une bonne résistance aux inox. On peut aussi employer des nettoyeurs haute pression avec ou sans produits lessiviels.

#### IV.6.6 Utilisation d'un inhibiteur de corrosion

##### a- Identification du produit

Désignation commerciale / Fournisseur NALCO 8539 / NALCO EUROPE B.V

Utilisation type Traitement du circuit fermé.

##### b- Information sur les composants

Eau, sel inorganique, nitrite de sodium, hydroxyde de potassium, triazole substitué.

Tab IV.6 Propriétés physico-chimiques de l'inhibiteur

Etat physique	Liquide
Couleur	Rouge
Odeur	Légère
Intervalle d'ébullition	100 °C
Point éclair	> 100°C
Pression de vapeur	idem à celle de l'eau
Masse volumique	1.31 g/cm <sup>3</sup>
Hydro-solubilité	Complète
pH (pur, 20°C)	13.5
Viscosité (20°C)	5 cps
Point de congélation	-8 °C
Stabilité	stable
Conditions à éviter	température inférieure à 0°C

##### c- Étude économique

Les résultats de l'analyse de la vitesse de corrosion nous a permet de voir que la concentration idéal d'inhibiteur afin de diminuer le processus de corrosion et de 20mg/l. Pour cela nous proposons d'injecter cette quantité dans le bac de produit chimique au niveau de la chaudière pour bien traiter la vapeur condensée.

##### d- Prix de revient d'inhibiteur

Prix d'achat de l'inhibiteur : 3,5€/kg.

Consommation journalière : 4kg

Cout de la quantité journalière utilisée : 14€

Cout de la quantité annuelle utilisées 5110€/ans.

Prix d'un condenseur neuf (Durée de vie moyenne : 3 ans) : 28.048€.

Cout d'inhibiteur utilisé en 3 années :  $5110€ * 3 = 15.330€$ .

**Conclusion** : l'utilisation de l'inhibiteur de corrosion permet à la compagnie de gagnée presque 13.000 € par condenseur.

#### IV.6.7 Vitesse de corrosion

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'acier INOX 316L, sa composition est donnée dans le tableau ci-dessous.

Tab IV.7 composition de l'acier inoxydable 316L							
Composants	C	Cr	Ni	Mo	Nb	Mn	Fe
%	0.03	18	14	3	0.1	2	62

##### a) Milieu électrolytique

Le milieu d'étude est une solution aqueuse chloruré contenant différentes concentrations d'inhibiteur de corrosion. Cette solution a été choisie car sa conductivité est assez proche de celle observée dans les eaux condensat.

##### b) Méthode pondérale

L'objectif de cette méthode est la détermination de perte de poids d'un échantillon émergé en suspension dans une solution avec ou sans inhibiteur, on peut ainsi juger l'efficacité de l'inhibiteur. Cette méthode permet aussi de déterminer la vitesse de corrosion grâce à la formule simple.

$$V = \Delta m / t * s$$

Où V : vitesse de corrosion en  $g/cm^2.j$

$\Delta m$  : Variation de la masse en g

t : temps en jour

S : surfaces-en  $cm^2$

Tab IV.8 Vitesse de corrosion						
C (ppm)	t (jour)	S(cm <sup>2</sup> )	M <sub>finale</sub> (g)	M <sub>initiale</sub> (g)	Δm	Vitesse v
0	7	11.9	9.0	11.80	2.80	0.034
	14	11.9		11.79	2.79	0.017
	21	11.9		11.78	2.78	0.012
10	7	14.62	10.4	12.60	2.20	0.022
	14	14.62		12.59	2.19	0.011
	21	14.62		12.58	2.18	0.008
20	7	12.40	9.2	10.70	1.50	0.017
	14	12.40		10.70	1.50	0.007
	21	12.40		10.69	1.49	0.005
40	7	11.84	8.4	9.90	1.50	0.019
	14	11.84		9.89	1.49	0.009
	21	11.84		9.88	1.48	0.006
80	7	12.20	11.94	15.10	3.16	0.037
	14	12.20		15.05	3.11	0.018
	21	12.20		14.92	2.98	0.012

À travers les résultats obtenus on peut constater que la perte de poids diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Elle se stabilise à partir d'une concentration de 20ppm ceci peut être expliqué par la formation d'une couche protectrice qui va ralentir le processus de corrosion.

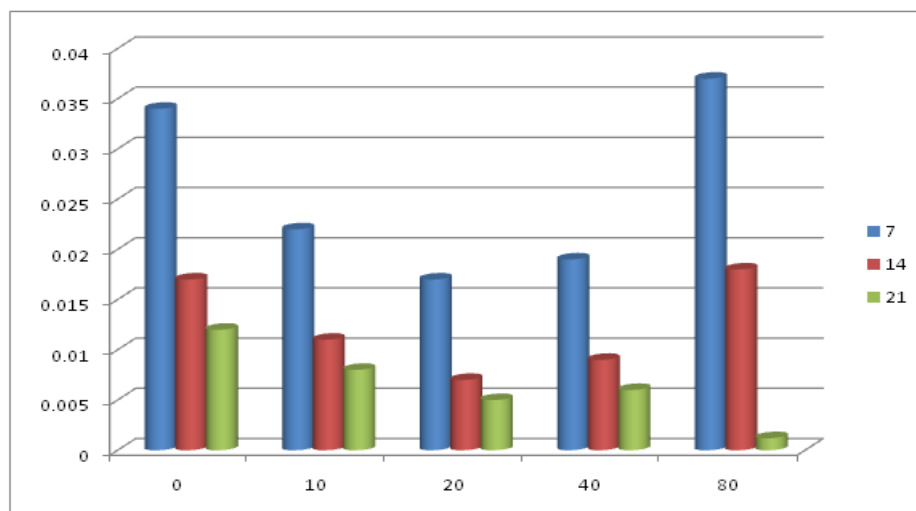


Fig IV.9 : vitesse de corrosion



## Conclusion générale

### Conclusion générale

La corrosion est un phénomène universellement connu. Le fer et l'acier rouillent, le cuivre verdit, le blanchit, formes diverses d'oxydation qui ne permettent plus au métal de remplir son rôle.

L'étude réalisée dans ce modeste projet nous a rapprochés du phénomène de la corrosion de l'acier inoxydable enregistrée au niveau de la calandre du condenseur des éjecteurs de maintien. Et considérer que des faibles concentrations d'ions de chlores n'influent pas sur le mécanisme de corrosion de ces aciers est une démarche fautive et un piège courant car divers phénomènes accentuent cette corrosion et particulièrement la TC°. L'application de nos recommandations semble résoudre le problème, cependant, pour conserver la propriété de résistance à la corrosion attribuée essentiellement à la réputation de l'acier inoxydable et du titane. Il est nécessaire d'observer à la fois des précautions du mode d'emploi de ces matériaux, s'ils s'emploient, avec des conditions particulières, s'ils sont mal exploités sur chantier, ils peuvent voir leur résistance à la corrosion s'altérer car elle n'est pas garantie si les règles de leurs mises en œuvre ne sont pas respectées.

Tout simplement « passivité d'un matériau ne signifie pas immunité et inoxydable ne rime pas avec inaltérable. »

## Références bibliographie

- [1] Michel Colombié et coll, Matériaux métallique, édition Dunod, 2008.
- [2] P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, les aciers inoxydables, les éditions de physique, 1990.
- [3] Les aciers inoxydables, Fédération Française de l'Acier ([http://www.ats-ffa.org/fiches/acier\\_inox.htm](http://www.ats-ffa.org/fiches/acier_inox.htm))
- [4] Dudognon Julien : Etude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques thèse de doctorat, université d'Orléans, France 2006.
- [5] Mahieddine Naoun : thèse de doctorat en sciences, influence du peroxyde d'hydrogène sur la susceptibilité à la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin, Université de Batna, 2014.
- [6] P. JOLY. Étude de la rupture d'acier inoxydables austéno-ferritiques moulés, fragilisés par vieillissement à 400 °C, thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris Sciences et Génie des Matériaux, 1992
- [7] Young-Pil Kim, Thèse de doctorat ; Étude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable austénitique : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, INSA Lyon, 2003.
- [8] C.O.A.Olsson, D.Landolt : passive films on stainless steels, chemistry, structure and growth (2003).
- [9] Food Science & Technology: Passivation of stainless steel, (2007).
- [10] Z. Ahmad, —Principales of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Elsevier, (2006).
- [11] Bernard Baroux, La corrosion des métaux (passivité et corrosion localisée), Edition Dunod, 2014
- [12] Kruger, J., Passivity, in Uhlig, S Corrosion Handbook, R. Winston Revrie, Editor. 2011, John Wiley & sons, Inc. p. 151].
- [13] The European stainless steel development; Pickling and passivating stainless steel; Material and application series Vol. 4, first Edition 2004 ISBN 2-87997-047-4].
- [14] R.Djelti, AEK. Beneddra, Etude de la corrosion par piqure du nickel type watts dans un milieu chloruré acide, mémoire de magister, université de Mostaganem (1998).
- [15] Henri Joseph Mendy, études expérimentales et simulations des processus de corrosion aux interfaces matériaux métalliques-environnement, thèse. université d'Evry val -Essonne (2008).
- [16] H.H. Strehblow, ph.Marcus, in corrosion mechanisms in theory and practice, ch7, CRC press, 3rd edition, 2012.
- [17] G.S Frankel, *J.Electrochem. Soc*, vol. 145, n°6, 1998, pp. 2186-2198.
- [18] B. Baroux. In corrosion mechanisms in theory and practice, ch 9, CRC press, 3rd edition, 2012.
- [19] F. Dabosi G. Beranger et D. Baroux, Corrosion localisée édition de physique (1994).

- [20] F. El Fillali, Etude de la sensibilité à la dépassivation des aciers inoxydables martensitiques à durcissement par précipitation, Thèse de doctorat, EC Paris (1987).
- [21] A. Ben Rais, Etude de la propagation des piqûres dans l'aluminium, Thèse docteur, Grenoble (1982).
- [22] H. H. Uhling, Hand Book of corrosion, (1948).
- [23] J.C Scully, corrosion protection, principe fondamentaux, Masson, 1995
- [24] H.H. Uhling, corrosion et protection, dunod paris, 204(1970).
- [25] L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, corrosion volume 2, corrosion control, Planta Tree, (1995).