

Chimie et construction navale

Ingénieur de l'École polytechnique, Michel Accary a rejoint en 1973 la Direction Technique des Constructions Navales devenue depuis 2003 la société DCNS¹, où il est actuellement directeur général de la Technique et Innovation du groupe. Il a participé au développement, aux essais et à la construction de nombreux sous-marins, tant nucléaires que conventionnels (Le Triomphant, Rubis, Scorpène...).

L'art de l'architecte naval, est d'abord fondé sur l'hydrodynamique, les structures, les matériaux, la thermodynamique, l'électrotechnique... pas vraiment la chimie. Celle-ci est néanmoins omniprésente sur nombre de fonctions des navires et participe de façon importante à la définition du navire du futur.

1 La chimie pour purifier l'atmosphère des sous-marins

Un équipage de sous-marin doit vivre dans un volume confiné pendant des durées qui peuvent aller d'une journée à plusieurs semaines, et même, dans le cas des sous-marins nucléaires (**Figure 1**),

à plusieurs mois. Cela n'est possible que si l'on renouvelle l'oxygène de son atmosphère et qu'on élimine le gaz carbonique rejeté par la respiration et les autres gaz polluants éventuellement présents.

La solution traditionnelle est de mettre en service des « chandelles à oxygène », qui sont des blocs de perchlorate qui brûlent en produisant de l'oxygène ainsi que d'autres gaz à éliminer. Pour éliminer le gaz carbonique (qui est un anhydride d'acide) de l'atmosphère, on le fait réagir avec de la chaux sodée (CaO, NaOH). Pour l'oxygène comme pour le gaz carbonique, ces techniques fonctionnent, mais on ne peut emporter qu'en quantité limitées de produits, qui sont

1. www.dcnsgroup.com

Figure 1

Comment assurer une atmosphère respirable pour un équipage qui peut naviguer pendant plusieurs mois dans un sous-marin ?

Source : DCNS



épuisés au bout de quelques jours seulement. Pour les sorties plus longues, il faut donc trouver d'autres solutions.

Aujourd'hui, sur les sous-marins nucléaires, on fabrique de l'oxygène par électrolyse de l'eau. On utilise des électrolyseurs à **membranes PEM** (« proton exchange membrane ») ; ces systèmes sont maintenant bien au point. L'élimination des polluants de l'atmosphère, de son côté, reste plus complexe. On a commencé par faire absorber le gaz carbonique par des zéolites, solides poreux constituant des tamis moléculaires qu'il faut régénérer après usage en les chauffant pour en extraire et les rejeter à l'extérieur. Les dispositifs correspondants donnent satisfaction mais ils consomment beaucoup d'énergie et sont très volumineux. Une solution alternative utilise de la monoéthanolamine (MEA), produit qui donne des réactions réversibles permettant l'élimination des polluants gazeux. Leur inconvénient vient de leur nocivité s'ils en

viennent à se répandre dans l'atmosphère du sous-marin. On peut aussi remplacer par des amines solides qui n'ont pas les mêmes inconvénients. Mais le procédé idéal sûr, peu encombrant et peu consommateur d'énergie reste à inventer.

2 La production et le stockage de l'énergie

La **Figure 2** montre une batterie de sous-marin conventionnel, une **batterie au plomb**. Cette technologie a connu des progrès considérables ces dernières années, au point de supplanter parfois des technologies plus récentes comme les accumulateurs nickel-cadmium. Incidemment, le fonctionnement de ces batteries est toujours resté un peu mystérieux pour moi : mes maîtres m'avaient expliqué à l'époque que selon les lois de la thermodynamique la batterie au plomb ne devrait pas fonctionner et que ce n'était que par un phénomène appelé « surtension hydrogène » pour cacher notre ignorance,



Figure 2

Batterie au plomb équipant les sous-marins.

Source : DCNS

qu'elle était capable de se charger. Mais la science a certainement fait des progrès depuis.

Aujourd'hui, pour la propulsion marine comme pour les autres transports, les **batteries lithium-ion** suscitent beaucoup d'intérêt. Cette technologie, vieille d'une vingtaine d'années et loin d'être arrivée à maturité, est cependant déjà introduite dans des programmes industriels (non sans parfois quelques déconvenues, comme des ennuis récents de Boeing l'ont montré). C'est une des grandes percées de l'électrochimie de ces dernières années, qui continue d'ailleurs à progresser (par exemple par la voie lithium-air. Voir les **Chapitres de J. Botti, F. Darchis et D. Larcher**) ; beaucoup d'espoirs reposent sur elle.

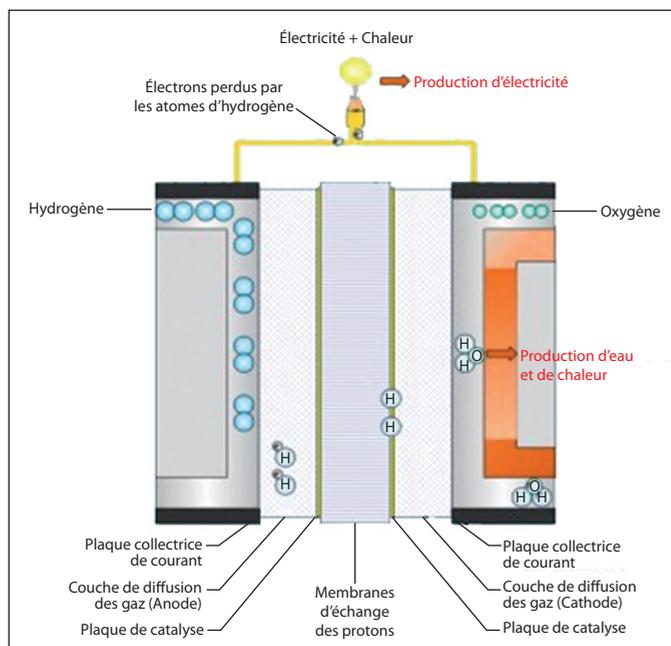
Depuis quelques décennies, les **piles à combustibles** (Figure 3) ont fait l'objet d'efforts de recherche importants visant à faciliter leur utilisation pratique. Aujourd'hui, elles atteignent l'âge industriel pour de nombreuses applications. Leur avantage est

bien sûr leur rendement infiniment supérieur à celui d'une machine thermique. Leur fonctionnement demande bien sûr un combustible (aujourd'hui de l'hydrogène) mais aussi de l'oxygène, disponible à profusion dans l'air mais pas au fond des mers. Dans les sous-marins, on

Figure 3

Schéma d'une pile à combustible de type PEM (« polymeric electrolyte membrane »).

Source : DCNS



stocke l'oxygène nécessaire sous forme liquide dans des réservoirs cryogéniques (des gros vases Dewar).

La même solution ne peut être employée pour l'hydrogène, difficilement stockable sous forme cryogénique et dangereuse et encombrante dans des réservoirs à haute pression. On choisit donc de fabriquer l'hydrogène directement à bord du sous-marin, ce qui se fait par reformage : on produit, à partir d'un mélange d'hydrocarbure et d'oxygène, un mélange gazeux riche en hydrogène dont il faut ensuite extraire de l'hydrogène aussi pur que possible. Le choix du catalyseur et le bilan thermodynamique sont particulièrement importants car ils déterminent le rendement du système et donc l'autonomie du sous-marin en plongée.

3 Le respect de l'environnement extérieur : l'élimination des SO_x et des NO_x

L'Organisation Maritime Internationale impose des normes draconiennes sur les taux

d'oxydes de soufre (SO_x) et d'oxydes d'azote (NO_x) rejetés par les moteurs diesels des navires dans l'atmosphère. La gestion des oxydes de soufre peut se faire par la sélection de pétroles peu soufrés. Le dommage pour l'armateur est catastrophique, mais la conformité est techniquement simple à atteindre.

Pour gérer la concentration en oxydes d'azote, il n'en va pas de même, et les procédés connus ne sont pas suffisamment performants ou sont trop coûteux, et malgré les progrès réalisés, les diesels marins restent de trop gros émetteurs de NO_x . On utilise aujourd'hui des installations basées sur des « réducteurs de NO_x » (Figure 4). Ces installations aussi volumineuses (ou presque) que le moteur fonctionnent par réaction des gaz émis avec l'ammoniac NH_3 . Au lieu de ce produit peu agréable à transporter, on embarque de l'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) d'où l'on tire l'ammoniac en tant que de besoin. Ce procédé, lourd à mettre en œuvre, risque de ne pas être capable de

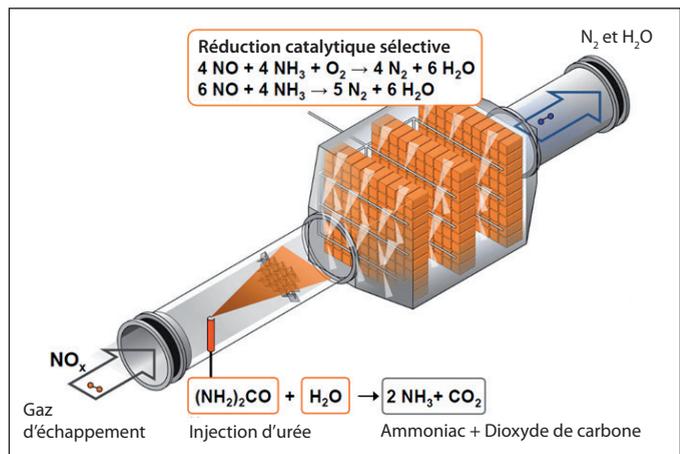


Figure 4

Principe du réducteur de NO_x

Source : DCNS

répondre aux exigences obligatoires à partir de 2016 – ce qui rendrait les diesels actuels inutilisables. Les solutions à l'étude suivent les progrès des véhicules terrestres, et l'on peut imaginer que des pots catalytiques appropriés pourront être mis au point, par exemple par le développement de catalyseurs adaptés aux conditions de fonctionnement des diesels marins (au sujet des pots catalytiques, voir le **Chapitre de J.-P. Brunelle**).

4 Lutter contre l'ennemi mortel : la corrosion

La mer est un milieu corrosif, au-delà de tout ce qu'on peut imaginer : rien ne lui résiste ! L'acier, qui reste le matériau de structure privilégié des constructeurs de bateaux, rouille en quelques années. Développer des techniques pour le protéger est un objectif tout à fait essentiel, mais que l'on ne sait atteindre que de façon très imparfaite.

La recherche du métal inoxydable à l'eau de mer s'apparente à celle de la pierre philosophale : les aciers inox se comportent apparemment bien mais peuvent être sujets à des formes d'oxydation peu apparentes mais qui vont réduire notablement leurs caractéristiques mécaniques ; les alliages cuivreux résistent souvent mieux à condition d'avoir la bonne composition (le laiton par exemple, alliage de cuivre et de zinc, voit son zinc se dissoudre dans l'eau de mer et devient cassant comme du verre) ; même les alliages à base de nickel

comme l'Inconel se révèlent décevants. Les plus prometteurs restent certains alliages de titane.

Dans tous les cas, les alliages dits inoxydables doivent leur qualité à la création d'une couche d'oxyde superficielle étanche qui protège le métal de base, mais cette couche peut être localement détruite par une attaque ponctuelle chimique ou biologique, et la corrosion qui en résulte est pernicieuse et particulièrement dangereuse. Ces alliages sont par ailleurs beaucoup plus coûteux que l'acier noir et pour des caractéristiques mécaniques moindres. Ils sont enfin plus « nobles » que le fer et créent des couplages galvaniques qui aggravent la corrosion des structures en acier voisines.

L'acier reste donc le matériau essentiel de réalisation des structures marines. Elles doivent donc être protégées de la corrosion par des revêtements et des systèmes de protection cathodique. Pour cela on utilise des anodes sacrificielles en zinc ou en alliage d'aluminium (Al/In ou Al/Ga) qui se corrodent à la place de la structure en acier qu'elles protègent ou des systèmes dits « à courant imposé » où l'on crée un courant qui va protéger l'acier.

La peinture est justement qualifiée de « meilleur ami du marin » : on connaît le fameux adage placé au-dessus du marin : « *Salve tout ce qui bouge et peins tout ce qui ne bouge pas !* ». Le problème est que les peintures contiennent des produits qui peuvent être dangereux pour l'homme ou l'environnement et soupçonnés

de l'être. La recommandation REACH de la Commission Européenne, entre autres, impose une accréditation sévère garantissant l'innocuité des produits chimiques commercialisés. Pour justifiée qu'elle soit, cette recommandation a pour résultat de faire interdire d'emploi des peintures qui donnent satisfaction et d'obliger à rechercher constamment des substituts qui n'ont pas toujours les mêmes qualités. Par exemple nous utilisons naguère une peinture merveilleuse, appelée Bitulatex, qui était un mélange d'amiante et de brai de houille ; inutile de dire qu'elle est maintenant interdite à la commercialisation, mais malheureusement les produits de remplacement sont loin d'offrir la même protection et de toutes façons, ils sont interdits à tour de rôle tous les dix-huit mois... On peut aussi voir le bon côté des choses : il y a dans cette situation des opportunités impressionnantes pour les chimistes ; ils ont à relever le défi de trouver de nouvelles molécules, possédant les performances des anciennes mais ne soulevant pas d'inquiétudes sur leurs effets sanitaires.

5 L'apparition des matériaux composites

La technologie des dernières décennies a vu l'apparition et le développement de matériaux composites. Ces matériaux, chimiquement inertes, sont peu sensibles à la corrosion marine. Alors pourquoi ne pas les utiliser en substitution de l'acier comme

matériaux de structure ? Nous avons construit dans les années 80 des chasseurs de mines en composite verre/résine. Ce choix était justifié par la recherche d'amagnétisme. Le facteur limitant est le coût de réalisation : il faut développer des moules de grande dimension, et les faibles séries de navires militaires ou de commerce ne permettent pas d'amortir ces coûts. Une autre considération a également joué un rôle, c'est la facilité ou la difficulté d'introduire des modifications dans le bâtiment : pour une structure en acier, il suffit d'un coup de chalumeau et d'une baguette de soudure pour faire une modification ; avec les composites, c'est beaucoup plus compliqué. Cela a freiné l'extension du composite dans le domaine naval, contrairement à l'aéronautique. Par contre, les matériaux composites ont supplanté tous les autres matériaux structuraux pour les navires de plaisance : les séries sont longues et les dimensions limitées facilitent la réalisation. Citons au passage le cas particulier des voiliers hautes performances comme celui de la **Figure 5**, où l'on peut trouver des composites extrêmement sophistiqués analogues à ceux utilisés par l'industrie aéronautique : dans ce cas, la recherche de gain de poids et de la performance prime le critère économique.

En résumé, le jour où l'on arrivera à trouver des composites bon marché et plus faciles à mettre en œuvre que les composites actuels, ils auront de beaux jours dans la construction navale et ils pourront en



Figure 5

Voilier à haute performance DCNS.
Source : DCNS



Figure 6

Patrouilleur hauturier Gowind
l'Adroit.

Source : DCNS

effet venir concurrencer les métaux comme matériaux de structure.

On peut utiliser les matériaux composites, cependant, dans une tout autre optique qu'en tant que matériaux de structure ; ils ont en effet une propriété qu'il convient de souligner : on peut y intégrer d'autres fonctions acoustiques électromagnétiques, par exemple. On peut ainsi les utiliser pour constituer un écran qui absorbera les ondes radars pour rendre le navire indétectable ou au contraire pour réaliser un radome parfaitement transparent aux ondes radars afin d'abriter

les moyens de détection. Le bateau, un patrouilleur hauturier, représenté sur la **Figure 6** est l'un des derniers bateaux construits par la DCNS. Le cône qui est au-dessus cache deux antennes de radar ; il doit aussi supporter les quelques tonnes du mât qui se trouvent au-dessus tout en restant très mince et très transparent aux ondes des radars. Comme les deux antennes radar n'ont pas tout à fait les mêmes longueurs d'ondes, il faut trouver des astuces pour que selon les endroits les fenêtres correspondent. On arrive, on le voit, à faire grâce aux matériaux composites, des produits

Figure 7

Concept-ship Advansea.

Source : DCNS



élaborés, non pas pour la grande structure du bateau mais pour des rôles très spécifiques. Il s'agit-là d'un domaine encore très jeune mais appelé à de grands développements.

Le bateau représenté sur la **Figure 7** est un « **concept-ship** » que l'on a baptisé « Advansea ». Contrairement au bateau de guerre normal, on ne voit ici aucune antenne car toutes les antennes sont intégrées dans

les superstructures. Cela était inaccessible avec les matériaux traditionnels mais le devient avec les matériaux modernes où l'on peut arriver à des superstructures rayonnantes, ou au contraire absorbantes, à certains endroits selon les fonctions recherchées. Certainement, l'avenir de la construction navale – militaire en tout cas – fera un large usage de ce genre de dispositions.

La construction navale et la chimie naviguent en étroite relation

Il apparaît bien, à la lumière de ces lignes, que la chimie se cache dans de nombreux aspects, et des aspects essentiels de la construction navale. On ne peut guère ici allonger la liste des objets qui doivent leur existence ou leur performance à la chimie, mais il faut tout de même mentionner la spectaculaire extension de l'usage des colles. Autrefois, on ne collait que des petits objets, maintenant on colle des supports en acier sur lesquels vont reposer des machines de 100 ou 200 kg et qui vont tenir aux explosions, aux chocs, à tous les avatars que

peut vivre le bateau. Et les usages des colles n'ont pas dit leur dernier mot ! La recommandation REACH, citée plus haut, fournit par ailleurs, pour les colles comme pour les peintures, un domaine de recherche inépuisable : il faudra en permanence rechercher des formulations plus inoffensives pour l'homme et l'environnement...

Mais la loi du progrès est là, et on verra sûrement un jour pas si lointain des navires tout électriques. Les arguments avancés en faveur de la voiture électrique s'appliquent aussi, en effet, aux navires. L'un des facteurs de cette évolution se trouve dans la nécessité de respecter des contraintes environnementales toujours plus strictes. On peut imaginer qu'au moins dans les zones proches des côtes, les navires utiliseront exclusivement la propulsion électrique (batterie lithium-plomb, pile à combustible ou combinaison des deux technologies) même si celle-ci doit laisser la place à la propulsion thermique pour les déplacements plus lointains. Bien entendu, ceci concerne les navires militaires tout autant que les navires civils. Des recherches sont poursuivies dans cette direction, et pas seulement en France.

Les progrès des performances des bateaux, de leurs capacités et de leur souplesse, comme ceux de la vie des personnels à bord des navires sollicitent directement la chimie et vont continuer dans l'avenir à profiter des progrès de cette discipline.