



HAL
open science

Impact de l'oxygène et de l'H₂S sur la corrosion du fer pur et sur le chargement en hydrogène

Martien Duvall Deffo Ayagou

► **To cite this version:**

Martien Duvall Deffo Ayagou. Impact de l'oxygène et de l'H₂S sur la corrosion du fer pur et sur le chargement en hydrogène. Matériaux. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1194 . tel-01958726

HAL Id: tel-01958726

<https://theses.hal.science/tel-01958726>

Submitted on 18 Dec 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2018LYSE1194

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
IFP Energies nouvelles

Ecole Doctorale N° 206
Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue publiquement le 12/10/2018, par :

Martien Duvall DEFFO AYAGOU

Impact de l'oxygène et de l'H₂S sur la corrosion du fer pur et sur le chargement en hydrogène

Devant le jury composé de :

Nom, prénom grade/qualité établissement/entreprise

Pébère Nadine DR CNRS, CIRIMAT Toulouse
Feugas Xavier, Professeur, LaSIE La Rochelle
Vouagner Dominique, MdC HDR, Lyon 1
Taravel-Condât Carol, Dr, TechnipFMC
Bucher Christophe, DR CNRS, Laboratoire de chimie ENS Lyon
Tribollet Bernard DR CNRS, LISE Sorbonne Universités
Mendibide Christophe, Dr, Institut de la Corrosion
Kittel Jean, Dr HDR, IFP Energies nouvelles

Rapporteuse
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Président
Examinateur
Examinateur
Directeur de thèse

Duret-Thual Claude, Dr Institut de la Corrosion
Mai Tran Thi Tuyet, CR CNRS, LISE Sorbonne Universités
Ferrando Nicolas, Dr, IFP Energies nouvelles

Invitée
Invitée
Invité

Résumé

Ce travail de thèse a porté sur l'impact de traces d'oxygène sur la corrosion de fer pur ou d'acier en milieu H_2S , ainsi que sur le chargement en hydrogène. Trois axes de recherche ont été suivis.

Une première partie est consacrée à la chimie de la réaction H_2S+O_2 . Nous avons d'abord identifié dans la littérature les chemins réactionnels possibles de la réaction H_2S+O_2 , et les méthodes d'analyse des espèces S-O en solution. Nous avons ensuite utilisé des méthodes thermodynamiques pour prédire les espèces les plus stables, qui ont été validées par des essais expérimentaux. Il ressort de cette analyse que les principaux produits solubles de la réaction H_2S+O_2 sont les ions sulfates, thiosulfates et sulfites, ainsi que les ions H^+ . La décroissance continue du pH de la solution d'essai dans un système corrosif en milieu H_2S peut être un indicateur d'une pollution par l'oxygène.

La seconde partie utilise des méthodes électrochimiques pour étudier les phénomènes de corrosion et de formation de dépôts en présence ou en absence d'oxygène. La vitesse de corrosion est systématiquement plus grande en présence de O_2 . Un modèle d'impédance a été développé pour l'étude de l'évolution de l'interface métal/électrolyte, et ce modèle est en accord avec la littérature et est validé par l'évaluation de la vitesse de corrosion par perte de masse.

Enfin, la troisième partie est consacrée au chargement en hydrogène dans le fer pur ou dans un acier pétrolier (au carbone) de type X65. En absence de pollution par l'oxygène, on observe des rendements très proches de 100 % entre le courant de perméation et le courant de corrosion estimé à partir des mesures d'impédance, et ce sur plusieurs semaines. En présence d' O_2 , ce rendement est systématiquement beaucoup plus faible. Par ailleurs, quelques tests menés sur l'acier pétrolier montrent également un effet important de l'oxygène sur le caractère plus ou moins protecteur du dépôt, qui n'avait pas été observé sur système modèle utilisant du fer pur.

Mots clés : Corrosion, H_2S , O_2 , perméation, fragilisation par l'hydrogène

Abstract

The work in this thesis presents the effect of trace concentrations of oxygen (O_2) on corrosion and hydrogen uptake of pure iron/steel in H_2S -media. Three main avenues of research were conducted.

The first part is concerned with the reaction chemistry between dissolved H_2S and O_2 . A literature review is presented, identifying a number of reaction pathways associated with the dissolved H_2S and O_2 reaction as well as analytical methods used to measure the resulting S-O reaction products. Subsequently, thermodynamic calculations allow for the prediction of the most stable species in dissolved H_2S - O_2 solutions, later confirmed using spectroscopic and chromatographic methods. Such techniques reveal that the principal soluble reaction products are sulfate, thiosulfate and sulfite anions, as well as hydronium ions. From pH monitoring, a continuous rise in acidity of an H_2S solution can be an indication of O_2 ingress.

Secondly, electrochemical methods are used to explore corrosion phenomena and deposit formation in the presence and absence of O_2 pollution. Corrosion rates in the presence of O_2 are reproducibly much higher if compared against those in the system lacking O_2 . An electrochemical impedance spectroscopy model has been developed to study the evolution of the metal / electrolyte interface over time, which is validated using weight loss corrosion rate measurements, and represents impedance data reported in the literature on similar systems.

Finally, the third part is devoted to hydrogen uptake in pure iron and petroleum industry sour-grade steel (X65). In the absence of O_2 pollution, permeation efficiency yields close to 100% are observed between the permeation current and the corrosion current estimated from the impedance measurements over a period of several weeks. In the presence of O_2 , however, this yield is reproducibly far lower. Moreover, some tests conducted on X65 also show a significant effect of O_2 on the quite protective nature of the deposit, not observed on the model system using pure iron.

Keywords: Corrosion , H_2S , O_2 , permeation, Hydrogen embrittlement

English title: Impact of oxygen on corrosion of pure iron and on hydrogen charging in H_2S Medium

Dédicace

Je dédie ce travail à:

mes grands-parents Pokam Jean, Mambou Philippe, et Ngouayou Elisabeth, partis trop tôt ;

ma grande-mère Mambou Elisabeth ;

la famille DEFFO POKAM ;

la famille TAMLA DEFFO ;

la famille DEFFO MAMBOU ;

tous mes frères et soeurs ;

Gladis et Elena ;

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être ne sera jamais à la hauteur de leur sacrifice et leur dévouement. Aucun remerciement ou dédicace ne saura exprimer la profondeur de mes sentiments.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé sous convention CIFRE entre IFP énergies nouvelles et l'institut de la corrosion site de saint-étienne avec la collaboration du laboratoire interface des systèmes électrochimiques de Sorbonne Universités.

Mes premiers remerciements s'adressent à mon directeur de thèse Jean KITTEL, ses conseils, sa disponibilité, ses encouragements et toutes ses bonnes idées m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions. Pour la sympathie et la confiance qu'il m'a témoignés durant ces trois années, ainsi que les efforts consentis, je le remercie chaleureusement.

Je suis très reconnaissant envers Bernard, Mai, Eliane, Nicolas, François R, Christophe et Claude pour avoir suivi ma thèse, pour tous nos échanges fructueux, les différentes idées et conseils, et pour m'avoir guidé lors de nos rencontres.

Je tiens à remercier également Valerie SAUVANT-MOYNOT pour m'avoir accueilli et intégré au département d'électrochimie et matériaux de IFPEN

J'exprime ma reconnaissance à Nadine PERBERE, Xavier FEAUGAS, Dominique VOUAGNER, Carol TARAVEL-CONDAT, et Christophe BUCHER pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Merci également à toute l'équipe de l'IFPEN, du département d'électrochimie et matériaux et d'ailleurs : Remy, David, Julien, Sofiane, Martin, Fred, Joseph, Dominique, Philippe, François G, Serge, Rehan, Sayda, Thi Thu, Venkat, Medhi, Anne, Lois, Manu T, Manu B, Gaurav, Jacques, Khawla, Anta, Lisa, Lou, Sylvie, Jean Louis, Clément (fofo), Gregoire, Edouardo, Ziad, Thierry, Jean-louis ; vos blagues et votre bonne humeur vont me manquer !

Des remerciements particuliers à Alex, Gilbert, Christian, Joris de l'équipe corrosion dont leur aide m'a été précieuse lors de mon séjour au Labo H₂S.

Je tiens à remercier également le personnel du département analyse de IFPEN ; je pense ainsi à Loïc, Marc, Naima, Laurent, Ludovic, et Olivier pour leur aide pour l'analyse des solutions d'essai, Isabelle, Hedwige, Florent, Nathalie, Camille, Marine pour leur aide pour le MEB et la DRX.

Je n'oublierais pas de remercier Anne-Laure FERREOL qui a été mon interlocutrice privilégiée à l'institut de la corrosion durant ces trois années de thèse.

Je remercie également Alexy NDEFFO, Floriant DOUNGMENE, Brice NGOUANA, Romuald MBETOUMOU, Stéphane BABA, Doriane BIAPO, Hexmine DONFACK, Eric POUTOUGNIGNI, Sherman JIOKENG et Ulric KUETE pour les encouragements quotidiens. Je remercie aussi tous les industriels qui m'ont honoré de leur présence à ma soutenance. Enfin je remercie les familles DEDJOU, TAKOUBE, TIEMGNI, TAMdje et toute la grande famille POKAM pour leurs encouragements et nombreuses petites attentions quotidiennes

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	11
CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE.....	14
1 PROBLEMATIQUES INDUSTRIELLES	15
1.1 LA RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE (EOR).....	15
1.2 LES ENERGIES NOUVELLES : LE BIOGAZ	15
1.3 LES TESTS DE QUALIFICATION DES ACIERS EN LABORATOIRE	16
2 OBJECTIFS DU TRAVAIL ET DEMARCHE ADOPTEE	18
CHAPITRE 2 : CHIMIE DU SYSTEME H₂S-H₂O-O₂.....	20
1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	21
1.1 CHIMIE DU SYSTEME H ₂ S-H ₂ O, DETERMINATION DU PH.....	21
1.2 CHIMIE DE LA REACTION H ₂ S+O ₂	25
1.3 APPROCHE THERMODYNAMIQUE : UTILISATION DES DIAGRAMMES E-PH DU SYSTEME SOUFRE-OXYGENE EN SOLUTION AQUEUSE.....	30
1.4 DETECTION DES SULFURES ET DE LEURS PRODUITS D'OXYDATION EN SOLUTION AQUEUSE.....	34
1.4.1 METHODES D'ANALYSES DES SOLUTIONS SULFUREES	34
1.4.2 CONCLUSIONS INTERMEDIAIRES SUR LES METHODES ANALYTIQUES	38
2 ETUDE EXPERIMENTALE.....	39
2.1 ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES DE POURBAIX DU SYSTEME S-H ₂ O	39
2.2 SELECTION ET VALIDATION DES METHODES DE DOSAGE.....	41
2.2.1 MONTAGE EXPERIMENTAL	41
2.2.2 VALIDATION DU SYSTEME DE CONTROLE DU GAZ	43
2.2.3 SELECTION ET VALIDATION DES TECHNIQUES D'ANALYSES EN SOLUTION.....	44
2.3 IMPACT DE L'OXYGENE SUR LA SOLUTION D'ESSAI EN PRESENCE DE 1 BAR H ₂ S.....	48
2.3.1 IMPACT DE L'OXYGENE SUR LA SOLUTION MODELE.	48

2.3.2	IMPACT DE L' OXYGENE SUR LA SOLUTION NACE A	51
2.3.3	CALCUL DE MINIMISATION D'ENERGIE LIBRE DE GIBBS	52
2.3.4	CONCLUSION INTERMEDIAIRE	54
2.4	IMPACT DE L' OXYGENE SUR LA SOLUTION CORROSIVE A PLUS FAIBLE TENEUR EN H₂S	54

3 CONCLUSION..... 57

CHAPITRE 3 : IMPACT DE L' O₂ SUR LA CORROSION EN MILIEU H₂S..... 59

1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 60

1.1	INTRODUCTION	60
1.2	DEPOTS DE CORROSION EN MILIEU H₂S	60
1.2.1	DEPOTS FORMES EN ABSENCE D' OXYGENE	60
1.2.2	EFFETS POSSIBLES DE LA PRESENCE D' O ₂	62
1.3	REACTIONS ELECTROCHIMIQUES.....	63
1.3.1	ESPECES OXYDANTES CONTRIBUTANT A LA CORROSION	63
1.3.2	IDENTIFICATION DES MECANISMES REACTIONNELS PAR IMPEDANCE	66
1.4	CONCLUSION INTERMEDIAIRE	70

2 ETUDE EXPERIMENTALE..... 71

2.1	MONTAGES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	71
2.1.1	SOLUTIONS D'ESSAIS ET MATERIAUX.....	71
2.1.2	MONTAGES EXPERIMENTAUX.....	71
2.2	ETUDE PRELIMINAIRE DES REACTIONS CATHODIQUES SUR ELECTRODES A DISQUE TOURNANT	74
2.2.1	ETUDE SUR L' ACIER INOXYDABLE 316L	74
2.2.2	ETUDE SUR L' ACIER PEU ALLIE (ACIER 1020)	75
2.2.3	CONCLUSION INTERMEDIAIRE	77
2.3	ETUDE DE LA CORROSION DU FER PAR PERTE DE MASSE ET ANALYSE DES DEPOTS DE CORROSION.....	77
2.3.1	IMPACT DE O ₂ SUR LA VITESSE ET SUR LES DEPOTS DE CORROSION DU FER SOUS 1 BAR DE H ₂ S 77	
2.3.2	IMPACT DE L' OXYGENE SUR LA CORROSION SOUS PLUS FAIBLE TENEUR EN H ₂ S	89
2.3.3	CONCLUSION INTERMEDIAIRE	92

2.4	ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.	93
2.4.1	INTRODUCTION ET RAPPELS DES RESULTATS SAILLANTS.	93
2.4.2	PRESENTATION DES RESULTATS D'IMPEDANCE SOUS 1 BAR DE H ₂ S DANS LA SOLUTION-MODELE	94
2.4.3	CONSTRUCTION DU MODELE D'IMPEDANCE POUR LES TESTS SOUS 1 BAR DE H ₂ S EN ABSENCE DE POLLUTION PAR O ₂	96
2.4.4	ANALYSE DES MESURES DE SIE EN PRESENCE DE 500 PPB DE O ₂ SOUS 1 BAR DE H ₂ S.	105
2.4.5	ANALYSE DES MESURES DE SIE SOUS FAIBLES TENEURS DE H ₂ S AVEC ET SANS O ₂ DANS LA SOLUTION-MODELE.	109
3	CONCLUSION	114
<hr/>		
CHAPITRE 4 : ETUDE DU CHARGEMENT EN HYDROGENE DANS LES ACIERS		116
<hr/>		
1	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	117
<hr/>		
1.1	INTRODUCTION	117
1.2	MECANISME DE CHARGEMENT DE L'HYDROGENE DANS L'ACIER.	117
1.3	EFFET DU H ₂ S SUR LE CHARGEMENT EN HYDROGENE DANS L'ACIER	118
1.4	AUTRE PARAMETRES INFLUENÇANT LE CHARGEMENT EN HYDROGENE DES ACIERS EN MILIEU H ₂ S	120
1.5	IMPACT DE L'OXYGENE	120
1.6	CONCLUSION INTERMEDIAIRE	121
<hr/>		
2	ETUDE EXPERIMENTALE	122
<hr/>		
2.1	MONTAGE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAUX	122
2.2	RESULTATS DES ESSAIS DE PERMEATION SOUS 1 BAR DE H ₂ S AVEC ET SANS O ₂	124
2.2.1	ESSAIS COMPLEMENTAIRES SOUS CHARGEMENT CATHODIQUE DANS LA SOLUTION MODELE SOUS 1 BAR DE H ₂ S.	130
2.2.2	ESSAIS COMPLEMENTAIRES SUR CAPTEURS CREUX SOUS 1 BAR DE H ₂ S DANS LA SOLUTION-MODELE AVEC ET SANS O ₂ .	133
2.2.3	CONCLUSION INTERMEDIAIRE	137
2.3	ESSAIS DE PERMEATION SOUS PLUS FAIBLES TENEURS EN H ₂ S	138
<hr/>		
3	CONCLUSION	142

CHAPITRE 5 : ESSAIS COMPLEMENTAIRES ET APPLICATION AUX SYSTEMES INDUSTRIELS.....	143
1 PROCOLES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES.....	145
2 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	147
2.1 EVOLUTION DES SOLUTIONS D'ESSAI.....	147
2.2 EFFET SUR LA VITESSE DE CORROSION.....	148
2.3 EFFET SUR LE CHARGEMENT EN HYDROGENE DES ACIERS.....	149
2.4 ETUDE DE L'EVOLUTION DE L'INTERFACE METAL/ELECTROLYTE PAR IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.....	151
3 CONCLUSION.....	155
CONCLUSION GENERALE.....	156
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	160
ANNEXE 1 : ESPECES PRISE EN COMPTE POUR LE TRACER DU DIAGRAMME E-PH.....	167
ANNEXE 2 :MONTAGE ELECTROCHIMIQUE.....	170

Introduction générale

La demande de plus en plus croissante en ressources énergétiques, dans un contexte de raréfaction de gisements pétroliers et gaziers, qui ne sont par ailleurs pas inépuisables, contraint les industries des secteurs pétroliers et gaziers de relever certains défis pour répondre à cette demande importante. En effet, ces industries doivent faire face à l'exploitation de gisements de plus en plus enfouis sous haute pression et haute température, avec des teneurs en gaz acide (H_2S et CO_2) parfois très élevées. Ces conditions sévères exigent une sélection des matériaux pour puits des plus rigoureuse. Les matériaux métalliques en service dans ces environnements doivent satisfaire certaines exigences en matière de propriétés mécaniques, de résistance à la corrosion et à la fragilisation par l'hydrogène. La résistance à la fragilisation par l'hydrogène en présence d' H_2S constitue l'un des critères de choix majeur. Plusieurs outils d'aide à la décision existent et les industriels disposent d'une forte expérience sur la corrosion et la fissuration des aciers peu alliés en milieu acide contenant de l' H_2S . Toutefois, cette expérience concerne quasi exclusivement les environnements exempts d'oxygène ou supposés tels, puisque les gisements de pétrole et de gaz sont naturellement anoxiques. Or, l'évolution remarquable de nouvelles techniques et des méthodes de production du pétrole à l'instar de la récupération assistée du pétrole (EOR), dans laquelle un fluide est injecté dans le puit de pétrole pour optimiser le rendement d'extraction du brut, peut introduire de l'oxygène dans ces milieux, puisque la désaération complète du fluide n'est pas garantie. Par ailleurs, la réalisation plus fréquente des tests normalisés de sélection et de qualification des aciers utilisés en milieu H_2S , en laboratoire, sous faibles teneurs en H_2S , et pendant de longue durée, amène à se poser des questions sur la qualité des résultats d'essais en cas de pollution par l'oxygène. En effet, les normes régissant ces essais de qualifications sont assez strictes sur le fait d'éviter toute pollution par l'oxygène des milieux d'essai, bien qu'elles reconnaissent que les effets potentiels d'une pollution par l'oxygène ne sont pas totalement maîtrisés.

Ces questionnements sur les interactions probables entre H_2S et des traces d'oxygène sont également légitimes pour la durabilité des matériaux métalliques dans l'industrie du biogaz, où l'on peut se retrouver en présence de H_2S et O_2 , tous deux sous-produits et impuretés du biogaz.

C'est dans ce contexte que IFP Energies Nouvelles (IFPEN) à travers son département électrochimie et matériaux (R073) et l'institut de la corrosion site de Saint-Etienne, ont entrepris un projet de recherche collaboratif, visant à étudier le comportement des aciers dans les environnements pétroliers riches en H_2S , et contaminés par de faibles quantités d'oxygène. Il s'agit plus précisément d'étudier l'impact d'une pollution en continue par de petite quantité d'oxygène sur la corrosion et le chargement en hydrogène des aciers en milieu H_2S . Trois grands aspects ont été étudiés : les réactions chimiques en solution, la corrosion et les dépôts de corrosion, et le chargement en hydrogène des aciers.

L'application directe de ce travail est d'une part, la fiabilisation des méthodes de sélection des aciers par les utilisateurs et les fournisseurs d'aciers, et d'autre part l'identification de problèmes spécifiques à de nouvelles pratiques industrielles (EOR chimique) ou de nouveaux secteurs de l'énergie (biogaz).

Le présent manuscrit de thèse se divise en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, le contexte technique et scientifique de l'étude est détaillé.

Le second chapitre est consacré à l'étude des réactions chimiques entre H_2S et O_2 en solution. Il présente en premier une étude bibliographique et thermodynamique, pour identifier les réactions chimiques pouvant se produire dans de tels milieux, suivie d'une étude expérimentale visant à vérifier les espèces formées et leurs quantités. Le diagramme d'équilibre E-pH et les calculs de minimisation d'énergie libre de Gibbs se sont avérés être des outils complémentaires de choix pour la prédiction de la réaction H_2S-O_2 , et la chromatographie ionique est la technique adéquate pour l'analyse des espèces S-O en solution.

Le troisième chapitre de ce manuscrit de thèse s'intéresse à la corrosion en milieu H_2S en présence ou en absence de O_2 . Il est abordé selon deux angles : l'angle électrochimique et l'angle de l'analyse des dépôts de corrosion. L'angle électrochimique concerne les réactions électrochimiques de corrosion en particulier les contributions cathodiques, leurs évolutions dans le temps sur une durée de quelques semaines. Pour ce, on a fait appel au tracé de courbes courant-tension des réactions cathodiques sur une électrode inerte, et aux mesures d'impédance électrochimiques sur une électrode de fer pur en situation de corrosion. Le second angle concerne l'étude de la nature des dépôts de produits de corrosion et leur impact sur la réactivité de surface. Les dépôts de corrosion ont été caractérisés par diffraction de rayon X et par des observations au microscope électronique à balayage, avec des pointés de spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS).

L'étude de la fragilisation par l'hydrogène en milieu H_2S en présence et en absence de O_2 , fait l'objet du quatrième chapitre. Les tests de fissuration des aciers en milieu H_2S au sens strict n'ont pas été

effectués : ceux-ci font l'objet d'un autre projet collaboratif entre l'Institut de la Corrosion et l'IFPEN. Ce chapitre a été abordé sous l'angle du chargement en hydrogène avec la perméation électrochimique comme principale technique utilisée pour l'étude du flux d'hydrogène au travers de la membrane de fer pur. Enfin, le cinquième et dernier chapitre propose une ouverture vers des systèmes plus représentatifs des applications industrielles visées par ce travail. Le système modèle de référence utilisé pour la majeure partie expérimentale de la thèse et constitué de fer pur et d'une solution saline à 35 g/L NaCl, est remplacé par un acier au carbone de type API X65, et d'une solution contenant en plus de l'acide acétique. Ce système est notamment représentatif des applications en exploration – production de pétrole et de gaz. Les tests menés montrent que la présence de l'acide acétique est susceptible de modifier le chargement en hydrogène, par rapport au milieu modèle plus simple. Par ailleurs, l'acier au carbone présente également une plus grande faculté à former un dépôt très protecteur dans certaines conditions de test, ce qui n'avait pas été observé pour le fer pur. Cette première incursion sur des systèmes plus appliqués illustre bien la complexité des phénomènes abordés dans ce travail, et permet de mettre en avant les besoins de travaux complémentaires appliqués.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

Ce projet de recherche est mené dans le cadre d'une collaboration entre IFP Energies Nouvelles et l'institut de la corrosion, avec le support de l'association nationale de la recherche technologique, dans le cadre d'une convention industrielle de formation par la recherche (CIFRE). Elle s'inscrit dans le contexte de l'amélioration des stratégies de sélection des matériaux pour l'industrie pétrolière et gazière, ainsi que l'évaluation de risques potentiels pour de nouvelles méthodes de production (EOR, Enhanced Oil Recovery) ou de nouveaux secteurs de l'énergie (utilisation de biogaz par exemple). En effet, les risques de fissuration des aciers en présence d' H_2S ne sont pas encore totalement maîtrisés malgré des normes industrielles bien établies, et les avaries peuvent avoir des conséquences considérables. Ce constat peut être illustré par le cas récent survenu sur le champ géant de Kashagan en mer Caspienne, très riche en H_2S , qui a dû être mis à l'arrêt quelques semaines seulement après le démarrage de la production en raison de fissurations liées à H_2S apparues dans les canalisations de transport. Les coûts estimés pour cet accident sont de plusieurs milliards de dollars.

D'un point de vue plus pratique, ce projet vise à améliorer la compréhension de l'évolution des milieux corrosifs contenant simultanément H_2S et O_2 , et leurs effets potentiels sur la corrosion et la fissuration des aciers peu alliés.

Dans ce chapitre nous présenterons les différentes problématiques industrielles qui ont motivé cette étude et la démarche adoptée pour répondre à ces problématiques.

1 Problématiques industrielles

1.1 La récupération assistée du pétrole (EOR)

Dans la vie d'un réservoir pétrolier, 2 à 3 phases de production d'huile se succèdent. Dans la phase primaire de récupération, l'écoulement du pétrole se fait naturellement par simple différence de pression entre le réservoir et le puits de production. Puis le pétrole est drainé du puits de production vers la surface. Cette première phase prend fin lorsque la pression du réservoir devient trop faible (après avoir extrait 30 à 40 % de l'huile initialement présente). Dans la seconde phase de production, des fluides (principalement de l'eau ou des gaz issus du puits et produit en même temps que l'huile) sont injectés dans le réservoir pour maintenir la pression et créer un écoulement artificiel vers le puits de production. Enfin dans la troisième phase, communément appelée récupération assistée du pétrole (EOR), on peut procéder à une injection d'additifs chimiques (tensioactifs, polymères...), soit à une injection de vapeur (dans une moindre mesure par combustion in situ), ou à une injection de gaz (CO₂, N₂, gaz hydrocarboné). Ces différentes techniques peuvent également être combinées. Dans tous les cas de figure les fluides injectés dans le réservoir peuvent contenir des impuretés au rang desquels l'oxygène. Cette infiltration continue de traces d'oxygène seul, ou en combinaison avec d'autres éléments contenus dans le réservoir tel H₂S peuvent modifier les propriétés physicochimiques du milieu et nécessite donc une prise en compte lors de la sélection des matériaux. En effet, les matériaux habituellement utilisés avec les techniques de production traditionnelles (milieux anoxiques), dont la corrosion est plutôt bien comprise et maîtrisée, pourraient donc ne plus être adaptés pour ces nouvelles techniques où l'on a un risque d'introduction en continu d'oxygène. Ces changements de pratiques et l'émergence de conditions de plus en plus sévères représentent des challenges importants pour les choix des aciers utilisés dans les installations de production et de transport.

1.2 Les énergies nouvelles : le biogaz

Le biogaz est le produit de la méthanisation ou digestion anaérobie des matières organiques fermentescibles d'origine animale ou végétale. Les sources de matières premières les plus courantes du biogaz proviennent des résidus de cultures, des décharges (la teneur en biogaz est plus ou moins élevée en fonction de l'étanchéité du mode d'exploitation), les boues des stations d'épuration, et les effluents d'élevage et des industries agroalimentaires, pour ne citer que quelques-unes.

Le biogaz est principalement composé de méthane, de dioxyde de carbone, de la vapeur eau et du sulfure d'hydrogène. Mais elle contient également des impuretés parmi lesquelles de traces d'oxygène dont les teneurs sont présentées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Composition classique du biogaz et gaz de décharge [1].

Paramètres	Biogaz	Gaz de décharges	Gaz naturel (Danois)
Méthane[vol%]	60-70	35-65	89
Autre hydrocarbures [vol%]	0	0	9,4
Hydrogène [vol%]	0	0-3	0
Dioxyde de carbone [vol%]	30-40	15-50	0,67
Azote [vol%]	Jusqu'à 1	5-40	0,28
Oxygène [vol%]	Jusqu'à 0,5	0-5	0
Hydrogène sulfuré [ppmv]	0-4000	0-100	2,9
Ammoniac [ppmv]	Jusqu'à 100	Jusqu'à 5	0
PCI [kWh/m ³ (STP)]	6,5	4,4	11,0

Outre sa présence dans la composition initiale du biogaz, l'oxygène peut également y être introduit lors des opérations de purification du gaz, ou à l'occasion d'une fuite ou un manque d'étanchéité sur le réseau de distribution ou les équipements de production. Il est ainsi possible de se retrouver dans des environnements contenant simultanément H₂S et O₂, et par conséquent susceptible d'influer sur la tenue des matériaux métalliques en service.

1.3 Les tests de qualification des aciers en laboratoire

Avant utilisation de tout acier dans l'industrie pétrolière et gazière, sa résistance vis-à-vis de la fissuration en milieu H₂S doit systématiquement être vérifiée. Plusieurs méthodes standardisées ont ainsi été développées pour la qualification et la sélection des aciers dans des environnements contenant H₂S, par exemple les normes NACE TM0177 et NACE TM 0284 [2,3]. Ces tests consistent à immerger des coupons dans une solution aqueuse saturée en H₂S, et à vérifier l'absence de fissuration après une durée prédéterminée. Ces méthodes standardisées recommandent fortement d'éviter toute infiltration d'oxygène dans les milieux de tests. En effet, il y est stipulé que : l'obtention et le maintien d'un environnement avec une contamination minimale par l'oxygène dissous sont considérés très important. Il y est également mentionné qu'une contamination par l'oxygène dissous peut conduire à une augmentation de la vitesse de corrosion et une réduction de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) et du chargement en hydrogène de l'acier. Toutefois, il est également reconnu que des études systématiques des paramètres affectant ces phénomènes n'ont pas été rapportées dans la littérature.

Les milieux d'essais peuvent être pollués par l'oxygène de différentes façons :

- une mauvaise désaération de la solution initiale d'essai,
- une mauvaise étanchéité du réacteur d'essai, en effet assurer une étanchéité parfaite n'est pas toujours chose aisée ;

- l'utilisation de tubes en matériaux polymères perméables à l'oxygène ;
- et diverses autres opérations effectuées tout au long de l'essai (ajustement de pH, prélèvement de la solution d'essai etc...).

Ainsi, l'absence complète d'oxygène lors de ces tests peut difficilement être garantie. Il est donc important de déterminer si des traces d'oxygène peuvent avoir un impact sur les résultats, afin de mieux définir les critères de désaération. Depuis 2016, des limites d'oxygène dissous dans les solutions d'essai sont fixées par les normes NACE TM0177 et NACE TM0284 (50 et 10ppb en masse de O₂ selon le grade d'acier testé). Toutefois, ces limites ne concernent que la solution initiale avant introduction de H₂S, et elles ont été fixées de manière relativement arbitraire, sans fondements expérimentaux très solides.

2 Objectifs du travail et démarche adoptée

Ce travail de thèse a pour objet l'étude de l'impact de l'oxygène sur la corrosion et la fissuration des aciers en milieu H_2S . Il a une double vocation de recherche fondamentale et appliquée.

Les questions sur l'impact de l'oxygène sur la corrosion et la fragilisation par l'hydrogène en présence de H_2S se posent ainsi à différents niveaux :

- sur les nouvelles pratiques de production à l'instar de l'EOR pour lesquelles des produits non parfaitement désaérés peuvent être injectés dans les gisements ;
- sur la fiabilité des tests de laboratoire utilisés pour qualifier les aciers en service et vérifier leur tenue à la fissuration en présence de H_2S ;
- et dans certains autres secteurs de l'énergie, comme par exemple ceux utilisant la biomasse, dans lesquelles l' H_2S peut être émis et mis en contact avec de l'air.

La présence de l'oxygène dans ces environnements pourrait modifier les conditions de corrosion par le biais de 4 processus majeurs :

1. modification des milieux corrosifs, par réaction chimique avec le H_2S et d'éventuels composés dissous,
2. participation directe de l'oxygène ou de ses produits de réaction avec le H_2S aux réactions électrochimiques et en particulier les réactions cathodiques augmentant par conséquent le pouvoir oxydant du milieu corrosif,
3. modification de la nature des dépôts de produits de corrosion à la surface de l'acier,
4. impact sur le chargement en hydrogène dans l'acier.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans l'étude de l'effet de faibles quantités d'oxygène sur la corrosion et le chargement en hydrogène des aciers en milieu H_2S . Elle a pour ambition de traiter les 4 points cités plus haut.

D'un point de vue plus fondamental, l'étude menée dans le cadre de cette thèse aspire à mieux comprendre les milieux corrosifs contenant simultanément H_2S et O_2 , d'identifier les produits formés et les mécanismes réactionnels par une étude thermodynamique et de vérifier expérimentalement les prédictions par des essais et des analyses des composés formés. Plus largement, elle entend également contribuer à la mise au point des méthodes d'analyse éventuellement utilisables pour un suivi en ligne, permettant de détecter une pollution par l'oxygène. Aussi, elle envisage de vérifier l'impact de la présence simultanée de H_2S et de O_2 sur la corrosion des aciers, en vue de déterminer les paramètres clés permettant d'identifier une pollution par l'oxygène et enfin, de permettre une meilleure compréhension de l'effet de l'oxygène sur l'absorption de l'hydrogène par les aciers. L'enjeu scientifique de ce projet est donc vaste car bien que l'étude de la corrosion des aciers peu alliés en

milieu H_2S soit très répandue, l'influence des traces d'oxygène sur les mécanismes de corrosion demeure largement méconnue à ce jour.

Afin d'atteindre les objectifs fixés par ce travail de thèse, la démarche suivante a été adoptée :

- dans un premier temps, la chimie de la solution corrosive a été étudiée (chapitre 2). L'objectif étant d'identifier les chemins réactionnels plausibles de la réaction $\text{H}_2\text{S}-\text{O}_2$, les principaux produits de réactions, et l'évolution temporelle de la composition de la solution corrosive. Pour ce faire, le développement d'un montage permettant de contrôler avec précision la teneur en oxygène dans notre milieu d'essai, condition essentielle à la réalisation d'une étude expérimentale fiable s'est avéré nécessaire. Nous avons également acquis un logiciel de calculs thermodynamiques pour la prévision de la réaction entre H_2S et O_2 .
- Dans un second temps, l'effet de l'oxygène sur les mécanismes de corrosion et les dépôts de corrosion en milieu H_2S ont été étudiés. La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode électrochimique particulièrement adaptée à l'étude des mécanismes de réaction de corrosion. Elle s'est donc imposée pour l'étude de l'effet de l'oxygène sur l'évolution de l'interface métal/électrolyte en milieu H_2S (chapitre 3).
- Dans un troisième temps, la perméation électrochimique (Chapitre 4) a été utilisée pour les études de fragilisation par l'hydrogène, plus précisément du chargement en hydrogène des aciers. Cette étude constitue le cœur de ce travail de thèse. Le montage expérimental utilisé à cet effet est le dispositif de Devanathan et Starchurski, ce montage constitue d'ailleurs le montage principal de ce travail de thèse.

Chapitre 2 : Chimie du système $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$

1 Etude bibliographique

Les environnements de production du pétrole et du gaz sont généralement exempts d'oxygène et riche en gaz acides, notamment H₂S et CO₂. Des traces d'oxygène peuvent y être introduites en continu avec les fluides injectés lors des opérations de récupération assistée du pétrole (EOR) ; modifiant ainsi ces milieux généralement anoxiques, et les mécanismes de corrosion et de chargement en hydrogène des aciers en conséquence. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'impact des traces d'oxygène en solution faiblement acide contenant H₂S, dans un contexte d'apport continu de ces deux gaz, en présence d'acier susceptible de se corroder. Le chapitre est abordé en premier par une étude bibliographique de la réaction H₂S-O₂, suivi des calculs thermodynamiques de cette réaction, pour identifier les chemins réactionnels et les produits de réaction les plus probables. Une sélection de méthodes d'analyse des espèces soufre-oxygène en solution a été faite, suivi d'une vérification expérimentale des produits formés. Les résultats de l'évolution temporelle des teneurs en certaines espèces soufre-oxygène, et du pH de la solution d'essai sur une durée de 3 à 4 semaines, ont été confrontés à des calculs de minimisation d'énergie libre de Gibbs

L'environnement type de nos essais est constitué d'une solution aqueuse saline, soumise à un bullage continu à pression atmosphérique de H₂S à une pression partielle comprise entre 1 bar et 1 mbar, et d'oxygène à une pression partielle comprise entre zéro et quelques dizaines de mbar.

1.1 Chimie du système H₂S-H₂O, détermination du pH

Dans la présente partie nous nous bornons à décrire le cas simple d'une solution corrosive formée d'une eau pure désaérée soumise à un bullage de H₂S. Lorsqu'une eau est soumise à un bullage de H₂S, un état d'équilibre s'établit entre la phase gaz et la phase liquide, et le gaz se solubilise. La solubilité d'un gaz dans les conditions idéales (gaz parfait pour la phase vapeur, solution idéale pour la phase liquide) est proportionnelle à sa pression partielle, et l'équilibre est alors défini par la loi de Henry [4] :

$$C_i = K_{Hi} P_i \quad (1)$$

où C_i, K_{Hi} et P_i sont respectivement la concentration de gaz i, sa constante de Henry dans le milieu et à la température considérés et sa pression partielle.

La constante de Henry dépend de la nature du gaz, de la température et de la composition du liquide. La valeur de la constante de Henry pour H₂S à 25°C dans de l'eau pure est d'environ 0,1 mol/L/bar [5–7]. H₂S peut ainsi se solubiliser suivant la réaction (2) :



avec :

$$K_{H_2S} = \frac{[H_2S_{(d)}]}{P_{H_2S}} \quad (3)$$

Les notations (g) et (d) sont utilisées pour désigner les espèces respectivement à l'état gazeux et dissous. Afin d'alléger les notations, ce type de formalisme ne sera pas utilisé pour les autres espèces mentionnées dans ce rapport de thèse.

Le sulfure d'hydrogène une fois solubilisé se comporte en milieu aqueux comme un diacide faible qui se dissocie partiellement suivant les réactions (4) et (5) :



Les concentrations entre espèces sont alors définies par les constantes d'équilibres K_{a1} et K_{a2} , qui répondent aux équations (6) et (7) :

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S_{(d)}]} \quad (6)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (7)$$

Les valeurs de pKa ($-\log(Ka)$) pour les couples H_2S/HS^- et HS^-/S^{2-} à température ambiante sont respectivement de 7 et comprise entre 12 et 19 pour la seconde acidité avec une grande variabilité selon les auteurs [6,8]. Ces constantes sont utiles pour le calcul de la concentration des espèces en solution. Pour un tel système contenant uniquement H_2S dissous, les espèces suivantes peuvent être prises en compte: H_2S , H^+ , OH^- , HS^- , S^{2-} . En plus des équations d'équilibres de H_2S , l'équation d'autoprotolyse de l'eau est aussi prise en compte :



$$K_e = [OH^-][H^+] \quad (9)$$

La réalisation d'un état d'équilibre thermodynamique impose la réalisation des conditions (3), (6) (7) et (9). Il s'ajoute par ailleurs à ces conditions, le respect nécessaire de l'électro-neutralité, qui impose la condition suivante :

$$[H^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2[S^{2-}] \quad (10)$$

Il est alors possible d'exprimer la concentration des différentes espèces dissoutes en fonction de la concentration en protons et de la pression partielle de H₂S selon :

$$[HS^-] = \frac{K_{a1}[H_2S_{(a)}]}{[H^+]} = \frac{K_{a1}K_{H_2S}P_{H_2S}}{[H^+]} \quad (11)$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_{a2}[HS^-]}{[H^+]} = \frac{K_{a2}K_{a1}K_{H_2S}P_{H_2S}}{[H^+]^2} = \frac{K}{[H^+]^2} \quad (12)$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H^+]} \quad (13)$$

où $K = K_{a2}K_{a1}K_{H_2S}P_{H_2S}$

De l'équation d'électro neutralité (10), on obtient la relation suivante :

$$[H^+]^3 - [H^+] \left(\frac{K}{K_{a2}} + K_e \right) - 2K = 0 \quad (14)$$

Le pH ($-\log[H^+]$) de la solution peut être ainsi obtenu en fonction de la pression partielle de H₂S par résolution de l'équation (14). En supposant la concentration en ions S²⁻ et OH⁻ négligeable devant celles des ions HS⁻ et de H₂S dissous, dans une eau pure sous bullage de H₂S, le pH de cette solution peut être obtenu avec une très bonne approximation. L'équation d'électro neutralité se simplifie alors sous la forme :

$$[H^+] = [HS^-] \quad (15)$$

L'équation (11) s'écrit alors :

$$[H^+]^2 = K_{a1}K_{H_2S}P_{H_2S} \quad (16)$$

L'expression du pH s'écrit donc :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} - \log(K_{H_2S}P_{H_2S})) \quad (17)$$

Le pH et la concentration des différentes espèces considérées en solution aqueuse soumise à un bullage de H₂S à 4 différentes pressions partielles en H₂S sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : pH et composition d'une eau pure en équilibre avec une phase gaz contenant H₂S.

pression partielle H ₂ S (bar)	concentration H ₂ S (mol/L)	concentration [HS ⁻] (mol/L)	concentration [H ⁺] (mol/L)	pH
1	0,1	0,0001	0,0001	4
0,1	0,01	3,16.10 ⁻⁰⁵	3,16.10 ⁻⁰⁵	4.5
0,01	0,001	0,00001	0,00001	5
0,001	0,0001	3,16.10 ⁻⁰⁶	3,16.10 ⁻⁰⁶	5.5

Ces quatre pressions partielles de H₂S présentées dans le Tableau 2 représentent notre domaine d'étude pour la corrosion et le chargement en hydrogène, abordés respectivement aux chapitres 3 et 4 de cette thèse.

Dans un environnement contenant des ions fer (2), à l'exemple d'un environnement aqueux contenant un acier immergé qui se corrode ; c'est le cas de nos essais dans lesquels des coupons de fer pur immergés dans une solution saline contenant H₂S, se corrode avec dissolution des ions fer (2), la relation d'électroneutralité s'en trouve modifiée. En effet, les ions Fe²⁺ doivent être pris en compte dans le calcul des équilibres. Ainsi, l'électroneutralité se traduit par :

$$2[Fe^{2+}] + [H^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2[S^{2-}] \quad (18)$$

Les ions fer présents en solution peuvent se combiner aux ions sulfures et induire la précipitation du sulfure de fer selon :



La solubilité du sulfure de fer s'exprime selon la relation :

$$K_S = [Fe^{2+}][S^{2-}] \quad (20)$$

La concentration en ions fer s'exprime selon la relation :

$$[Fe^{2+}] = \frac{K_S}{[S^{2-}]} = \frac{K_S[H^+]^2}{K} \quad (21)$$

De l'équation de l'électroneutralité (18), la relation suivante peut être obtenue :

$$2 \frac{K_S}{K} [H^+]^4 + [H^+]^3 - [H^+] \left(\frac{K}{K_{a2}} + K_e \right) - 2K = 0 \quad (22)$$

Le pH à la saturation en sulfure de fer est donc obtenu en résolvant l'équation (22). Ces valeurs de pH calculées pour les 4 teneurs en H₂S testées dans ce travail sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : pH à saturation en sulfure de fer pour les 4 teneurs de H₂S testées.

Pression H ₂ S en bar	1	0.1	0.01	0.001
pH	4,29	4,94	5,59	6,26

Ces calculs sont effectués en utilisant les valeurs des constantes suivantes : $K_e = 10^{-14}$, $pK_{a1} = 7$, $pK_{a2} = 14$, $K_s = 2.83 \cdot 10^{-18}$ tirées de la littérature [6].

1.2 Chimie de la réaction H₂S+O₂

Tout comme au paragraphe précédent, dans une solution aqueuse en équilibre avec une phase gaz contenant de l'oxygène, ce dernier se solubilise suivant la loi de Henry selon la réaction :



La valeur de la constante de Henry pour O₂ couramment admises à température ambiante est de $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L/bar [5–7]. Le Tableau 4 illustre les concentrations en oxygène dissous pour quelques teneurs en O₂ dans la phase gaz.

Tableau 4 : Correspondance teneur en O₂ en phase gaz et concentration en O₂ dissous.

Teneur en O ₂ de la phase gaz (%)	Pression partielle de O ₂ (bar)	Concentration molaire O ₂ dissous (mol/L)	Concentration pondérale O ₂ dissous en (ppb) en masse
20 (air)	0,2	$2,6 \cdot 10^{-4}$	8320
10	0,1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	4160
2	0,02	$2,6 \cdot 10^{-5}$	832
1.25	0,0125	$1,63 \cdot 10^{-5}$	520
1	0,01	$1,3 \cdot 10^{-5}$	416

Les normes NACE TM 0177-2016 préconisent un seuil maximum d'oxygène dissous pour la solution initiale avant saturation en H₂S, de 10 à 50 ppb en masse selon les grades d'acier. Soit une pression partielle en oxygène dans la phase gaz de respectivement 0,25 et 1,25 mbar de O₂. Ces valeurs pourront servir de référence pour les études expérimentales à venir. Dans le cadre de ce travail de

thèse la majeure partie des essais en présence de O₂, sont effectués à une teneur en O₂ 10 fois supérieures à la limite de 50 ppb des normes NACE, afin d'accentuer les effets éventuels de O₂.

Une solution aqueuse en équilibre avec une phase gaz contenant simultanément H₂S et O₂, solubilise donc ces derniers et il peut s'en suivre une réaction entre les deux gaz dissous. En effet, plusieurs études montrent que le sulfure d'hydrogène dans une eau contenant de l'oxygène pourrait s'oxyder par des chemins réactionnels plutôt complexes, et pas toujours bien compris, conduisant à divers produits.

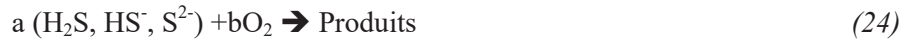
La présence simultanée de H₂S et de O₂ dans la solution peut conduire à diverses réactions et produits de réactions [5–7,9]. Nombre d'auteurs s'accordent sur le fait que la réaction entre le sulfure d'hydrogène et l'oxygène en milieux aqueux est une réaction difficile à prédire [9–19]. Toutefois, les résultats sont contradictoires quant aux mécanismes de réaction, aux paramètres cinétiques (ordre et pseudo ordre de réactions, constantes de vitesse...), aux types de réactions (radicalaire, en chaîne), à la nature des réactions (chimiques, électrochimiques), aux intermédiaires et produits de réactions mis en jeu et à leurs durées de vie. Il en est de même de l'effet des conditions physiques (température, pH...), ainsi que de l'effet catalytique des ions métalliques présents dans le milieu et de l'effet des microorganismes [10,11,13–15,20,21]. Dans la littérature, un peu plus de 57 espèces soufrées identifiées sont susceptibles de se former dans un environnement contenant du sulfure d'hydrogène et de l'eau [14,22,23]. Ces espèces soufrées identifiées ont des degrés d'oxydation variant de –II à +VI. Un récapitulatif quelques espèces et de leurs degrés d'oxydation est présenté dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5 : Composés soufrés identifiés et leurs degrés d'oxydation

Espèces soufrées	Degrés d'oxydation
HS ₂ O ₈ ⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , H ₂ S ₂ O ₈ , SO ₃ , H ₂ SO ₄ , HSO ₄ ⁻ SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₇ ²⁻ , HS ₂ O ₇ ⁻	VI
S ₂ O ₆ ²⁻ , HS ₂ O ₆ ⁻	V
SO ₃ ²⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ SO ₃ , SO ₂ , S ₂ O ₅ ²⁻ HS ₂ O ₅ ⁻ , H ₂ S ₂ O ₅ , S ₃ O ₆ ²⁻	IV
HS ₂ O ₄ ⁻ , H ₂ S ₂ O ₄ , S ₂ O ₄ ²⁻	III
H ₂ S ₂ O ₃ , S ₂ O ₃ ²⁻ , HS ₂ O ₃ ⁻ , S ₄ O ₆ ²⁻ , S ₃ O ₃ ²⁻ , S ₅ O ₆ ²⁻ , HS ₃ O ₃ ⁻ , S ₆ O ₆ ²⁻	II
HS ₄ O ₃ ⁻ , S ₄ O ₃ ²⁻ , S ₅ O ₃ ²⁻ , HS ₅ O ₃ ⁻ , HS ₆ O ₃ ⁻ , HS ₇ O ₃ ⁻ , S ₇ O ₃ ²⁻ , S ₆ O ₃ ²⁻	I
S ₈ , S	0
HS ₅ ⁻ , HS ₆ ⁻ , H ₂ S, S ₂ ²⁻ , S ₃ ²⁻ , S ₄ ²⁻ , S ₅ ²⁻ , S ₆ ²⁻ , S ₇ ²⁻ , S ₈ ²⁻ , S ²⁻ , HS ⁻ , HS ₂ ⁻ , HS ₃ ⁻ , HS ₄ ⁻ , H ₂ S ₉ , HS ₉ ⁻	<0

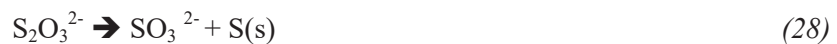
L'identification de ces espèces est issue en majorité de plusieurs études faites dans des laboratoires de géologie (géo chimie des eaux), sur l'oxydation de l'H₂S et les formes oxydées du soufre dans l'eau. Très peu d'études ont été menées sur ce sujet dans le domaine de la corrosion.

La réaction générale d'oxydation du sulfure d'hydrogène en milieu aqueux est de la forme :



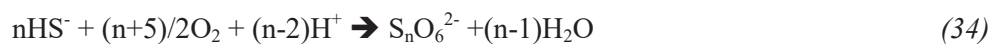
F.J. Millero *et al.* ont fait une étude sur l'oxydation de l'H₂S dans l'eau de mer, dans une solution aqueuse de NaCl et dans de l'eau déminéralisée [11]. Ils montrent dans cette étude que l'oxydation du sulfure d'hydrogène en solution aqueuse est dépendante de la température, du pH et de la force ionique de l'eau. Il ressort aussi de cette étude que le taux d'oxydation du sulfure d'hydrogène augmente avec la température et le pH jusqu'à un pH de 8 ; au-dessus de cette valeur de pH, l'oxydation des sulfures est indépendante du pH. Les auteurs ne s'attardent par contre pas sur la détermination des produits de la réaction d'oxydation de H₂S, qu'ils renvoient en perspective. Les valeurs de pH de nos solutions d'essais se trouvent en dessous de 8 (entre 3 et 6) donc dans une zone où toute variation de température pourrait entraîner une modification de la cinétique d'oxydation de H₂S. Dans cette même étude, les auteurs affirment que la cinétique d'oxydation du sulfure d'hydrogène est plus rapide dans l'eau de mer que dans une eau déminéralisée, toutes deux saturées d'air, et ils montrent que l'oxydation du sulfure d'hydrogène suit une cinétique de pseudo premier ordre par rapport à H₂S. Ces résultats sont en accord avec ceux de Almgren et Hagström, qui dans leurs études de la cinétique d'oxydation des sulfures dans l'eau de mer au moyen de mesures potentiométriques avec des électrodes à membrane Ag/Ag₂S, notent une dépendance de la vitesse d'oxydation des sulfures au pH et à la température [16]. Ils observent que la vitesse d'oxydation des sulfures augmente d'un facteur d'environ 1,5 lorsque la température croît de 10°C, et trouvent aussi que la cinétique d'oxydation des sulfures dans l'eau de mer est de pseudo premier ordre. Ces études sont faites à des valeurs de pH proches de la neutralité, et donc éloignées des valeurs de pH qui nous intéressent plus particulièrement (entre 3 et 6). Elles peuvent néanmoins être un point de départ pour la compréhension des mécanismes d'oxydation des sulfures.

Les équations d'oxydation des sulfures dans de l'eau de mer généralement rencontrées dans la littérature sont les suivantes :



Almgren et Hagström admettent que le sulfite une fois formé par la réaction (25) se convertit rapidement en thiosulfate (26), qui par la suite, est converti plus lentement en sulfate (29). La réaction (25) est la réaction cinétiquement déterminante. Une autre réaction d'oxydation des sulfites est mentionnée (27), et elle est considérée comme assez rapide. Il est donc probable que les sulfites sont assez instables en solution. Par ailleurs, ces mêmes auteurs ont noté qu'occasionnellement la solution se trouble, ce qui indique la formation du soufre élémentaire. Ils estiment qu'il est probable que la décomposition spontanée du thiosulfate selon la réaction (28) en soit la principale origine. Cette réaction pourrait probablement être déclenchée par de petites impuretés ou des bactéries. Les bactéries peuvent participer à la réaction d'oxydation des sulfures, bien qu'aucune influence de leur part sur la vitesse de la réaction n'ait été trouvée jusqu'à présent [16]. Ce paramètre est souvent pris en compte dans la littérature géologique, mais n'est pas considéré dans le cadre de notre étude. En effet, notre système, à vocation « modèle », est considéré exempt de microorganismes.

Une étude plus récente de H. Kaasalainen et A. Stefansson sur la spéciation du soufre dans les eaux naturelles hydrothermales d'Islande, affirme que les sulfures et le sulfate sont les états d'oxydation dominant du soufre présent en solution [21]. Mais toutefois, d'autres espèces soufrées et /ou intermédiaires d'états d'oxydation peuvent être présents en solution : il s'agit entre autres des sulfites, des thiosulfates, des polythionates, des polysulfures, et du soufre élémentaire dissous. En fonction donc de la température et du pH, on peut rencontrer en milieu aqueux plusieurs autres chemins réactionnels pour l'oxydation des sulfures, et qui dans certains cas et sous certaines conditions pourraient aboutir à la formation des polysulfures. Certains de ces chemins de réaction sont explicités par les bilans de réactions suivantes :



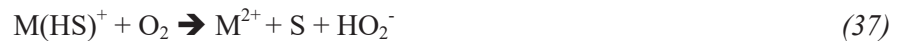
Un mécanisme radicalaire a été évoqué pour expliquer l'oxydation des sulfures en solution [10,12]. Ce mécanisme reste toutefois très spéculatif puisque les auteurs n'ont montré aucune preuve expérimentale pour soutenir leurs affirmations.

Il semble donc clair que les réactions entre les espèces soufre-oxygènes en solution sont très complexes ; ainsi, l'on peut observer en solution, l'oxydation et la réduction de ces espèces, la formation et l'hydrolyse du dioxyde de soufre, les réactions de substitution nucléophiles et diverses réactions de dismutations. Cependant, les principales réactions des espèces soufre-oxygène en solution

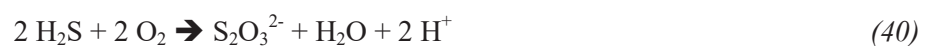
sont les réactions d'oxydation des sulfures en occurrence le sulfure d'hydrogène et ses dérivés, l'hydrolyse du soufre, et la réduction du sulfate. Les produits obtenus sont fonction de la température, du pH, de la teneur du précurseur de soufre et de l'agent oxydant (entre autre le ratio oxygène/H₂S) [16,21]. La présence de certains métaux dissous et des sulfures métalliques peut modifier ou catalyser les étapes de réactions ; ainsi, l'on montre que l'effet catalytique suit la séquence suivante Ni²⁺ > Co²⁺ > Mn²⁺ > Cu²⁺ > Fe²⁺ > Ca²⁺ = Mg²⁺ [10,18,19,21,23]. Deux mécanismes ont été proposés par Morris et Chen pour l'oxydation des sulfures en milieux aqueux en présence de cations métalliques [10,18,19,21]. Ces deux mécanismes impliquent la formation de radicaux libres, lesquels activent l'auto-oxydation :



ou bien :



Au début des années 90 est paru un article de J.L Crolet *et al.*, l'un des seuls étudiant les réactions H₂S-O₂ dans un contexte de corrosion et avec un milieu assez proche de celui qui nous intéresse (solution aqueuse de NaCl + H₂S + O₂) [7]. Dans cet article les auteurs étudient les espèces soufrées susceptibles de se former dans pareil milieu et le comportement des dites espèces vis-à-vis de la corrosion. Ils proposent les chemins réactionnels suivants :



Les données expérimentales de la cinétique de ces équilibres n'étant pas disponibles, ils considèrent que les trois réactions s'effectuent simultanément. Les auteurs font un travail expérimental suivi de calculs thermodynamiques au moyen de diagramme potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix qui est un outil jugé intéressant pour étudier la stabilité des espèces dans un environnement donné. Egalement dans un contexte de corrosion, Song *et al.*, dans une étude plutôt récente montrent que le pH d'une solution dans laquelle a été réalisé un bullage par un mélange de gaz (H₂S + O₂) ne remonte pas vers la neutralité lorsque celle-ci est soumise à un bullage à l'argon ou au diazote, contrairement à une solution préalablement saturée uniquement par H₂S [9]. Cette étude montre bien que des éléments acides se sont formés dans la première solution. Nous estimons que cette approche originale d'utilisation du diagramme de Pourbaix pourrait être utilisée utilement pour la prédiction des espèces

susceptibles de se former en milieux aqueux en présence de H_2S et O_2 . Toutefois, face au grand nombre d'espèces à prendre en compte, les calculs thermodynamiques ne sont pas faciles. Des études de spéciation des espèces soufrées en solution montrent des écarts sensibles entre mesures et calculs, dans une plage de concentration allant de 0.5 à 10 fois la valeurs à l'équilibre [21], indiquant ainsi les difficultés d'accorder les résultats expérimentaux aux calculs théoriques si de bonnes hypothèses ne sont pas prises en compte.

Il ressort de cette analyse de la littérature sur les réactions chimiques entre O_2 et H_2S que les espèces susceptibles de se former sont nombreuses et peuvent dépendre de nombreux paramètres (température, pH, force ionique, présence de cations métalliques, ratio $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2\dots$). Elles nécessitent donc un effort analytique important pour les vérifications expérimentales. Par ailleurs, il est remarqué que peu d'études sont faites dans un contexte de corrosion. Quelques produits de réactions semblent revenir le plus souvent pour les milieux aqueux acides. Il s'agit du thiosulfate, du sulfate, du sulfite, du soufre élémentaire et quelquefois des polysulfures. Les réactions envisageables de formation de ces espèces font intervenir en majorité des protons et des couples redox. Ainsi, les notions de potentiel d'oxydoréduction et de pH sont importantes pour décrire les états d'équilibres. Ce constat a poussé certains auteurs à utiliser des diagrammes potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix pour l'étude du système S-O. Cette démarche nous semble intéressante pour notre étude : elle permet en effet d'identifier les domaines de stabilité des espèces, et peut donc servir de guide pour l'indentification des produits susceptibles d'être présents dans notre système. Par conséquent, nous abordons dans le paragraphe qui suit une étude des équilibres thermodynamiques pour les différentes espèces soufrées en solution identifiées, par le biais des diagrammes potentiels pH introduits par Pourbaix [24].

1.3 Approche thermodynamique : utilisation des diagrammes E-pH du système soufre-oxygène en solution aqueuse.

L'approche proposée par M. Pourbaix présente l'avantage de combiner la thermodynamique chimique et la thermodynamique électrochimique, qui sont deux composantes indissociables des réactions de corrosion en milieu aqueux. Elle vise à identifier, pour une espèce donnée, les différentes formes que peut prendre un composé dans l'eau, en fonction du pH de la solution et du potentiel [25–29]. Cette représentation permet de mettre en évidence les domaines de stabilité des différents composés considérés. Elle est basée sur des calculs d'équilibres des réactions chimiques et électrochimiques qui peuvent être rencontrées. Trois types d'équilibres sont pris en comptes dans le tracé de ces diagrammes [24,30] :

- les équilibres des réactions chimiques ;
- les équilibres de réactions électrochimiques de transfert pur d'électron ;

- et les équilibres de réactions électrochimiques impliquant à la fois le transfert d'électrons et de protons.

Les calculs d'équilibre considérés sont tous basés sur la détermination du minimum d'enthalpie libre du système. Pour des réactions électrochimiques, cet équilibre peut avantageusement être étudié à l'aide de la loi de Nernst, qui permet d'exprimer le potentiel E_{eq} du couple oxydant – réducteur impliqué dans une réaction en fonction des activités chimiques (qui peuvent souvent être assimilées à leurs concentrations) de chacun des composés :



$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{Ox}^{\nu_2}}{\prod a_{Red}^{\nu_1}} \quad (43)$$

Dans cette équation, R est constante des gaz parfait en J/K.mol, T la température en °K, n le nombre d'électrons échangés, a_i l'activité de l'espèce i et F la constante de Faraday en C/mol.

Il est alors possible de représenter, dans un diagramme E-pH, les domaines de stabilité thermodynamique d'un élément chimique et de ses différentes formes ioniques ou complexées. Pour une réaction électrochimique impliquant uniquement un transfert d'électrons, l'équilibre correspond alors à une droite horizontale dans le plan E – pH. Lorsqu'en plus, cette réaction électrochimique fait intervenir des protons, la courbe décrivant l'équilibre dépend alors également du pH. De même, une réaction chimique (ne faisant donc pas intervenir d'électrons) faisant intervenir des protons est décrite par une courbe d'équilibre dépendant uniquement du pH, mais pas du potentiel : elle se traduit par une droite verticale dans le plan E – pH.

Le tracé des diagrammes de Pourbaix dépend naturellement de la température et de la pression et du système étudié, mais surtout des espèces prises en compte [24,31,32]. Ce dernier point est fondamental. En effet, cette démarche ne tient pas compte des cinétiques réactionnelles, et conduit nécessairement à mettre en évidence les espèces les plus stables à un temps infini. L'application stricte des calculs de Pourbaix ne permet alors pas de mettre en évidence les espèces effectivement rencontrées pour les systèmes présentant des réactions de cinétiques très lentes, ou présentant la formation d'espèces métastables. Afin de contourner ce défaut, il est alors nécessaire de sélectionner de manière éclairée les espèces à prendre en compte pour l'établissement du diagramme de stabilité, en éliminant les espèces issues de réactions trop lentes. Cette démarche est particulièrement importante pour les systèmes présentant un grand nombre de composés possibles. Un exemple classique est le système soufre–eau, où les formes oxydées du soufre qu'on observe généralement en solution ne sont pas nécessairement les plus stables thermodynamiquement [33].

Crolet *et al.*, dans leurs études sur le rôle de l'oxygène sur la corrosion en milieu H₂S, illustrent bien l'importance du choix des espèces de départ sur l'allure du diagramme de Pourbaix obtenu [7]. La

Figure 1 présente le diagramme de Pourbaix du système S-H₂O à T= 25°C pour une concentration de soufre total de 1 g/L, tenant compte des hydrosulfites, sulfites, et dithionates. Les mêmes auteurs, ont ensuite proposé un autre diagramme en considérant le soufre, les sulfures, les sulfites, les thiosulfates, et les tetrathionates (Figure 2).

On constate évidemment que ces deux diagrammes sont très différents l'un de l'autre. La représentation des domaines de stabilité pour un système donné nécessite une bonne connaissance des espèces effectivement présentes, en éliminant les composés formés aux temps les plus longs, s'ils ne sont pas représentatifs de l'application visée.

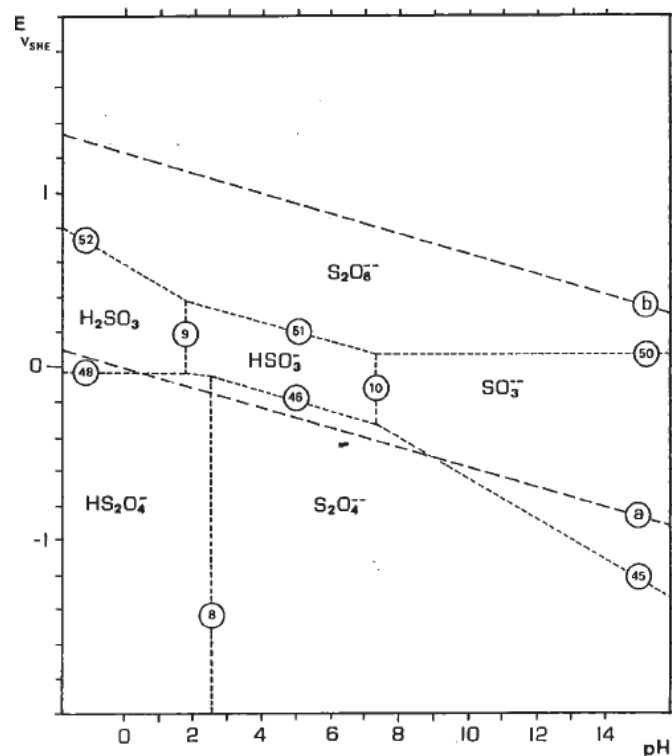


Figure 1 : Diagramme de Pourbaix pour le système S-H₂O à 25°C pour une concentration en soufre total de 1 g/L. Espèces considérées : hydrosulfites, sulfites, et dithionates [7].

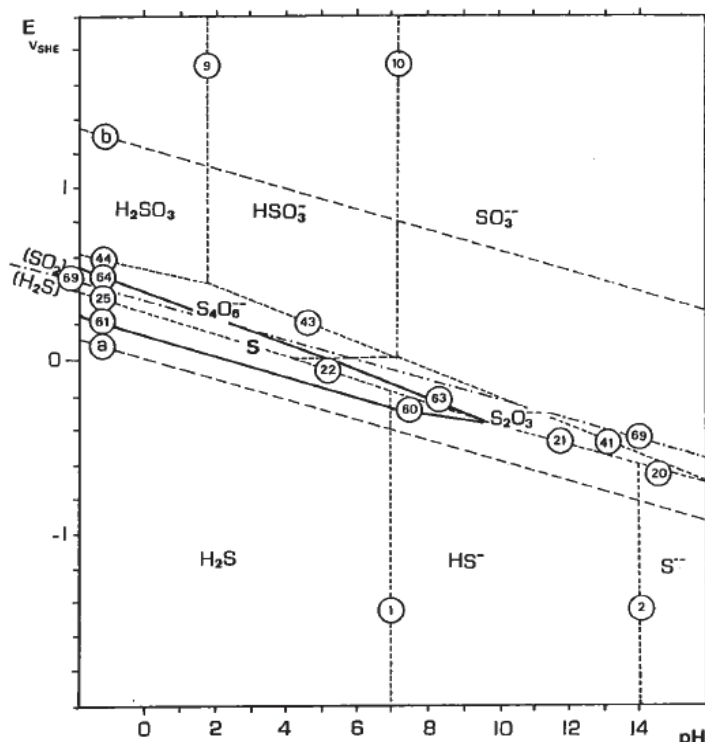
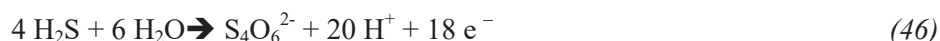
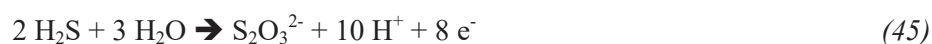


Figure 2 : Diagramme de Pourbaix pour le système S-H₂O à 25°C pour une concentration en soufre total de 1 g/L. Espèces considérées : soufre, sulfite, sulfures, thiosulfates, tetrathionates [7].

Dans un système contenant de l'eau acidifiée par un bullage continu de H₂S et éventuellement de O₂, Crolet *et al.* se sont appuyés sur le diagramme de la Figure 2 pour proposer trois chemins réactionnels d'oxydation de l'H₂S en soufre élémentaire (réaction (39)), en thiosulfate (réaction(40)), ou en tetrathionate (réaction (41)). Ces réactions sont obtenues en combinant les demi-équations électroniques suivantes visibles sur la Figure 2 :

- oxydations de l'H₂S en soufre (droite 61 sur la Figure 2), en thiosulfate (droite 60) ou en tetrathionate (droite 25) :



- réduction de l'oxygène (droite b) :



Il apparaît clairement que l'utilisation de diagrammes de Pourbaix constitue un outil très intéressant pour la détermination des composés présents dans un système réactionnel donné. Elle permet en effet

d'identifier les espèces susceptibles de se former, en tenant compte aussi bien des réactions chimiques que des réactions électrochimiques. Ce travail nécessite toutefois une bonne connaissance a priori des réactions susceptibles de se produire, afin d'effectuer un choix éclairé des espèces à conserver pour les calculs. C'est une démarche qui est très souvent nécessaire dès que les systèmes sont un peu complexes et mettent en jeu un grand nombre de composés comme c'est le cas pour la réaction $H_2S + O_2$ en milieu aqueux. Une analyse préliminaire des solutions d'essais peut être d'une aide indéniable pour le choix des espèces à considérer lors des calculs théoriques. Les méthodes les plus adaptées à l'analyse en solution du soufre et de ses différentes formes oxydées sont traitées dans le paragraphe suivant.

1.4 Détection des sulfures et de leurs produits d'oxydation en solution aqueuse.

La sélection de méthodes analytiques adaptées, dédiées à l'identification des espèces soufrées en solution semble être un point majeur pour la compréhension des mécanismes et chemins de réactions de l'oxydation des sulfures en milieux aqueux saturés ou non en oxygène. Bien évidemment, ces méthodes devraient permettre de suivre en temps réel l'évolution du milieu réactionnel (formations et disparitions d'espèces, évolution des concentrations...) et ainsi permettre d'établir les responsabilités des différents produits d'oxydation du soufre (SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} ,...) vis-à-vis de la corrosion et de la fragilisation par l'hydrogène des aciers en milieu H_2S .

L'analyse qualitative et surtout quantitative des solutions contenant un mélange de produits de la réaction $H_2S + O_2$ est très complexe comme on peut le constater dans les articles traitant de la spéciation du soufre [15,34]. Les difficultés majeures résident premièrement dans la cinétique rapide d'oxydation de certains oxydes de soufres et polysulfures, qui posent des difficultés pour la manipulation et le stockage des échantillons à analyser. Outre ce problème du stockage, se pose d'abord le problème d'échantillonnage, qui doit se faire sans modifier les équilibres de composition entre espèces présentes. Enfin, il est nécessaire de trouver une ou plusieurs méthodes d'analyses qui soient suffisamment fiables et sensibles, et qui n'apportent pas non plus de modification d'équilibres entre espèces lors du processus d'analyse proprement dit.

1.4.1 Méthodes d'analyses des solutions sulfurées

Compte tenu des difficultés ci-dessus mentionnées il est évident que trouver une méthode d'analyse qui puisse à la fois satisfaire les critères de fiabilité, sensibilité, reproductibilité, facilité de mise en œuvre et surtout qui puisse s'affranchir du problème lié au stockage des échantillons, n'est pas un exercice simple. Il existe dans la littérature un grand nombre de méthodes utilisées pour l'analyse de différents composés soufre et/ou soufre-oxygène parmi lesquelles : les méthodes colorimétriques, les méthodes spectrophotométriques, les méthodes électrochimiques, et les méthodes

chromatographiques. Certains travaux utilisent également des méthodes couplées. Nous allons passer en revue les techniques qui nous semblent les plus intéressantes dans les paragraphes suivants.

a) Les méthodes de titrage en solution (titrimétrie)

Il existe plusieurs méthodes de titrage, dont au moins une pour la majorité des composés soufrés [15,35]. Plusieurs études sur la spéciation du soufre en solution aqueuse ont utilisé pareilles méthodes mais elles sont très consommatrices en temps et généralement appliquées pour la détermination d'une seule espèce ionique à la fois. L'une des plus connues est le dosage des sulfures, du dioxyde de soufre et du thiosulfate par l'iode. L. Szekeres dans une revue sur la chimie analytique des composés présente diverses autres méthodes de titrimétrie pour l'analyse des composés soufrés en solution aqueuse à l'instar de la méthode Wollak [35]. Cette méthode permet de déterminer les sulfures, le sulfite, et le thiosulfate en présence d'autres espèces soufrées ; mais cette méthode n'est pas très précise.

b) Les méthodes spectrophotométriques

Toutes ces méthodes sont basées sur l'interaction entre les espèces présentes en solution et un rayonnement électromagnétique.

- Spectrométrie UV-visible

La spectrométrie UV-Visible a déjà été utilisée pour l'analyse des composés soufrés en solution [15,35,36]. Elle consiste généralement à transformer l'espèce dont on veut mesurer la concentration en un dérivé coloré, puis évaluer sa concentration par photométrie suivant la loi de Beer-Lambert. Le cas du sulfure d'hydrogène peut être pris en exemple ; ce dernier est converti en bleu de méthylène par réaction avec le chlorure ferrique et l'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine, avant la mesure photométrique. De la même manière, le dosage des sulfates peut être réalisé après précipitation par le chlorure de baryum et détermination du degré de turbidité de la solution. Plusieurs autres espèces soufre-oxygène peuvent également être analysées par spectrométrie UV-visible à l'instar des sulfites. La détermination des espèces soufre-oxygène par spectrométrie UV-visible est possible jusqu'à une limite de détection de 10^{-6} M. Cette méthode a l'avantage d'être une méthode de paillasse rapide et peu chère. Il existe des kits de réactifs commerciaux pour certaines espèces soufrées, et de plus nous disposons d'un spectrophotomètre UV-visible à l'IFPEN. Cette méthode sera donc utilisée dans notre étude. Toutefois, cette technique présente les mêmes inconvénients que la précédente, en particulier la restriction à l'analyse d'une seule espèce à la fois. Par ailleurs, l'analyse d'une espèce donnée par spectrométrie UV-visible est sujette aux interférences d'autres espèces présentes : c'est notamment le cas des sulfures qui- interfèrent lors du dosage des sulfites. Cette limite est un inconvénient majeur de l'utilisation de cette méthode pour l'analyse de solutions complexes [15,37].

- Spectrométrie IR, FTIR/ATR et Raman

Les espèces soufre-oxygène montrent une bande d'élongation très intense observée dans la région de l'IR, entre 750 et 1350 cm^{-1} . Toutefois, avec l'IR conventionnel, il n'est pas simple d'effectuer une analyse quantitative au moyen de ces bandes en milieu aqueux, car l'eau présente une absorption intense dans cette région du spectre [15,38]. La spectrométrie IR à transformée de Fourier et à réflectance totale atténuée (FT-IR /ATR) permet de s'affranchir de cette limitation, et a été utilisée avec succès pour des analyses d'eaux contenant différents anions soufre-oxygène dans une gamme de concentration comprise entre 5.10^{-4} M et 0,32 M [38]. En FT-IR/ATR la source de radiations interagit avec l'échantillon à l'interface échantillon - cristal résultant ainsi en une très petite longueur de trajet, conduisant à de meilleures efficacités et reproductibilités. Elle peut donc fournir des résultats analytiques précis pour des mélanges complexes d'anions soufre-oxygène dans les solutions de concentrations variables. Toutefois, cette méthode nécessite une déconvolution complexe des pics et la réalisation de spectres de référence multiples.

La spectrométrie Raman, elle aussi est utilisée pour la détermination des espèces soufre-oxygène mais elle est plus sensible aux vibrations impliquées dans les interactions soufre-soufre [38–40].

Un avantage de ces techniques est qu'elles peuvent être utilisées pour déterminer simultanément un très grand nombre d'espèces soufre- oxygène en solution. Elles présentent aussi le grand avantage de se prêter à une analyse in-situ, sans prélèvement de solution ni transformation des espèces à analyser en produits dérivés (donc peu d'interférences, et possibilité de détecter certains intermédiaires de réaction). Elles ont toutefois l'inconvénient d'avoir une limite de détection médiocre. Le Raman a une limite de détection compris entre 0,0008 M et 0,03M et la FT-IR/ATR a une limite de détection de l'ordre de 10^{-4} M (plus élevée que la limite de détection de la plupart d'autres techniques expérimentales) [15,39,40].

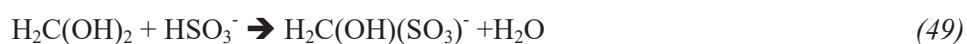
c) Les méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques d'analyses telles que la polarographie et la voltammétrie peuvent être utilisées pour déterminer en un seul balayage deux ou trois espèces soufre et/ou soufre-oxygène. Il faut ainsi nécessairement plusieurs analyses pour faire une spéciation détaillée du soufre en solution. Ces méthodes permettent d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 10^{-8} M. Le souci majeur concernant ces méthodes pour l'analyse des espèces soufres et/ou soufre-oxygène est principalement l'utilisation de l'électrode à goutte tombante de mercure, dont l'utilisation pose de nombreux problèmes de sécurité dans les laboratoires [41,42].

d) Les méthodes chromatographiques

Les méthodes chromatographiques sont connues pour leurs robustesses et leurs possibilités de détecter plusieurs espèces en une seule analyse [15,43]. Ainsi certaines espèces soufre et/ou soufre-oxygène peuvent être analysées par chromatographie en phase gazeuse (pour les espèces en phase gazeuse

telles que SO₂), mais surtout en chromatographie ionique pour les espèces ioniques en solution. La chromatographie d'échange ionique permet de détecter en une seule analyse plus d'ions soufre et/ou soufre-oxygène que toutes autres méthodes analytiques existantes, avec une sensibilité intéressante, de l'ordre de 10⁻⁷ à 10⁻⁵ M [15]. Par ailleurs, la chromatographie ionique offre une bonne séparation pour les polythionates qui de par leurs propriétés sont difficiles à séparer dans un mélange [11]. C'est une méthode très prometteuse pour l'analyse des espèces soufre et/ou soufre-oxygène. La chromatographie d'échange d'anion est très utilisée pour la détermination qualitative et quantitative des anions soufre-oxygène en solution aqueuse. Avec cette dernière, il est possible de détecter plusieurs familles de composées soufre-oxygène, en jouant sur la nature de la colonne chromatographique, le solvant d'élution, la préparation de l'échantillon, et le type de détecteur utilisé ; une très bonne revue de O'Reilly et *al.*, sur l'analyse des espèces soufre-oxygène illustre bien ce propos [15]. De nouvelles technologies plutôt innovantes de DIONEX Corporation permettent d'affiner les résultats de détection d'anions soufre-oxygène par chromatographie ionique, en utilisant une étape de prétraitement des échantillons avec cartouche d'argent ce qui permet d'éliminer les polysulfures [44]. Les difficultés de stabilisation des espèces en solution entre le moment de prélèvement et la réalisation de l'analyse sont évoqués dans la littérature et en général, ce problème est corrigé par utilisation de formaldéhyde [15,36]. En effet le formaldéhyde prévient l'oxydation des sulfites en les transformant en hydroxyméthanesulfonate suivant les réactions :



L'hydroxyméthanesulfonate formée se dissocie en milieu basique ce qui a priori rend cette approche non effective pour les échantillons basiques; mais au moins elle permet d'éviter l'oxydation des sulfites dans les échantillons acides jusqu'à l'injection du solvant d'élution qui est le plus souvent basique (cas de nos échantillons).

La chromatographie ionique semble donc être une piste très intéressante à explorer dans cette étude. Les méthodes chromatographiques comme toutes les autres méthodes d'analyse d'espèces soufre et/ou soufre-oxygène citées présentent des limites dont les principales sont liées à la nécessité de manipuler des échantillons pour les introduire dans l'analyseur, après les avoir dilués dans une solution « matrice » le plus souvent basique ; et ces opérations peuvent conduire à déplacer les équilibres entre espèces présentes dans l'échantillon [15,35,45].

e) Autres méthodes d'analyses

D'autres techniques sont utilisées pour l'analyse du soufre soit élémentaire, soit sous l'une de ses formes ioniques et/ou oxydées. Bien que ces techniques ne soient pas autant répandues que celles

citées dans les paragraphes précédents, elles méritent toutefois que l'on leur prête plus d'attention. Il s'agit de l'ICPES (inductively coupled plasma emission spectroscopy), la NAA (neutron activation analysis), la spectrométrie d'absorption atomique, l'XRF (X-ray fluorescence), le PIXE (proton induced X-ray emission), la FIA (flow injection analysis), la potentiométrie sélective d'ions et la spectrométrie de fluorescence X. Ces techniques sont généralement utilisées pour valider l'une des techniques préalablement citées car elles permettent en général de déterminer quantitativement le soufre total et par conséquent de vérifier le bilan soufre.

Quant à l'électrophorèse capillaire c'est une technique plutôt très prometteuse, qui tout comme la chromatographie ionique, permet de détecter plusieurs espèces soufre et/ou soufre-oxygène en une seule analyse et dont la sensibilité est assez proche de celle de la chromatographie ionique. Elle offre également la possibilité de faire une analyse *in situ* [15]. Ceci peut justifier l'intérêt des chercheurs ces dernières années de se tourner vers ces méthodes pour les études de spéciation du soufre dans les eaux naturelles ou les solutions susceptibles de contenir simultanément de l'oxygène et des sulfures d'origines variées.

1.4.2 Conclusions intermédiaires sur les méthodes analytiques

La chimie des espèces soufrées en milieu aqueux est très complexe, ce qui nécessite un grand effort analytique pour la détection des espèces formées en solution. Plusieurs méthodes analytiques existent avec chacune des avantages et des inconvénients. Le couplage de techniques est indéniablement nécessaire pour le système qui nous intéresse.

En tenant compte de l'analyse bibliographique et également de la facilité d'accès, notre choix initial s'est porté sur cinq techniques principales : La chromatographie ionique et l'ATR/FTIR semblent être les candidats de choix pour l'analyse de nos solutions compte tenu de la bonne limite de détection de la chromatographie ionique et de la possibilité de faire des analyses *in situ* avec l'ATR/FTIR. L'ICPES sera aussi utilisée comme méthode complémentaire pour la détermination du soufre totale et la spectroscopie UV-visible comme méthode exploratoire de paillasse. Par ailleurs, bien que la limite de détection semble inappropriée pour nos besoins, l'analyse par spectroscopie Raman est également retenue : elle présente en effet l'intérêt de pouvoir être utilisée *in situ*, sans prélèvement de solution.

Une évaluation des performances de ces différentes méthodes est présentée dans la partie expérimentale de ce rapport.

2 Etude expérimentale

2.1 Etablissement des diagrammes de Pourbaix du système S-H₂O

L'étude bibliographique a montré l'intérêt des diagrammes de Pourbaix pour l'identification des espèces susceptibles de se former au cours de la réaction $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$. En première approche, il est possible d'établir le diagramme de stabilité du système S – H₂O en considérant la totalité des composés identifiés dans l'étude bibliographique (Tableau 5). Le très grand nombre de réactions possibles entre ces composés rend néanmoins très délicate toute construction analytique du diagramme. Nous avons donc sélectionné un logiciel commercial permettant de tracer de tels diagrammes à partir d'un choix d'espèces sélectionnées dans une base de données propre au logiciel. En comparant l'étendue des bases de données de produits sulfurés pour différents logiciels commerciaux, notre choix s'est porté sur le logiciel de calcul thermodynamique HSC Chemistry version 8.2.0 d'Outotec technologies. Tous les calculs présentés dans ce rapport sont effectués à 25°C et une pression totale de 1 atmosphère et la concentration de soufre total dans le diagramme est fixée à 10⁻⁶ M. La Figure 3 ci-dessous présente le diagramme du système H₂S – H₂O, en tenant compte de toutes les espèces aqueuses contenues dans la base de données du logiciel et seul l'H₂S en phase gazeuse. La liste complète des espèces considérées pour le tracé est donnée en annexe 1.

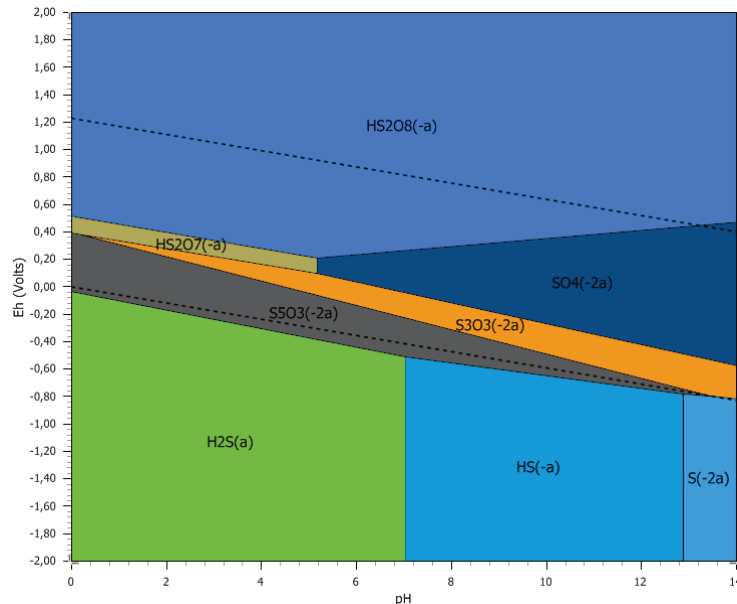


Figure 3 : Diagramme E-pH construit en tenant compte de toutes les espèces aqueuses et d'H₂S (seul gaz) (liste des composés pris en compte en annexe 1).

Cette première figure fait apparaître les espèces les plus stables du point de vue thermodynamique, qui sont donc : $\text{S}_5\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_3\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , HS_2O_7^- et HS_2O_8^- . Néanmoins, comme indiqué dans l'analyse

bibliographique, ces calculs de stabilité thermodynamique ne tiennent pas compte des aspects cinétiques. De plus le domaine de pH qui nous intéresse est compris entre 3 et 6 environ. Il peut donc être opportun de considérer une liste plus restreinte d'espèces à considérer. Sur la base de l'analyse bibliographique, les hypothèses suivantes ont été retenues pour essayer d'aboutir à un diagramme métastable plus représentatif des espèces formées lors d'un test de corrosion de quelques jours à quelques semaines :

- La seule espèce soufrée à l'état gazeux considérée est H_2S qui est d'ailleurs la seule source de soufre dans le système. Nous supposons qu'en minimisant au maximum le ciel gazeux et en renouvelant de manière continue celui-ci par bullage de gaz dans la solution, il est peu probable qu'une espèce gazeuse autre que H_2S apporté au milieu soit présente dans le système.
- Les cinétiques de formation des polysulfures étant considérées comme très lentes, on a peu de chances de les rencontrer en pratique : ils ne sont donc pas pris en compte pour l'établissement des diagrammes pour notre étude à l'exception de ceux cités dans la littérature.

Un nouveau diagramme de Pourbaix a été construit sur la base de ces hypothèses (Figure 4). On observe un diagramme sur lequel le domaine des sulfates est largement étendu et on voit également apparaître le soufre élémentaire. Cette zone de stabilité des sulfates masque d'autres espèces potentiellement présentes, de degré de stabilité moindre. Pour mettre en évidence ces espèces nous pouvons tracer un nouveau diagramme en éliminant les sulfates de la liste des composés (Figure 5). On voit alors apparaître sur ce dernier diagramme les sulfites et les thiosulfates qui sont justement les espèces citées dans la littérature relative à la corrosion.

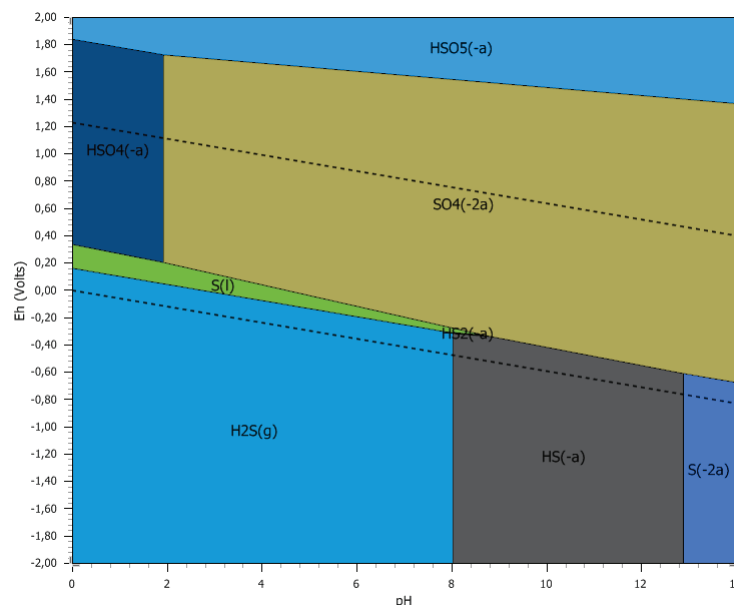


Figure 4 : Diagramme de Pourbaix du système $S-H_2O$ construit en éliminant la majorité des polysulfures .

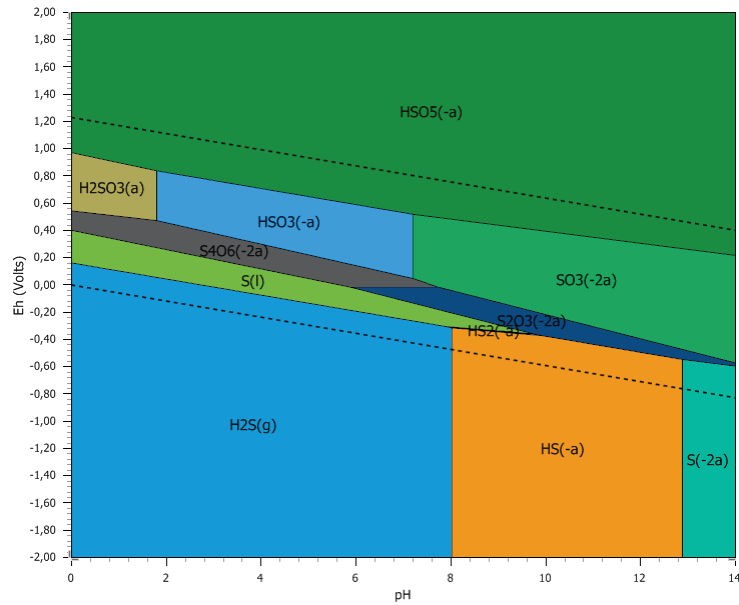


Figure 5 : Diagramme de Pourbaix du système S-H₂O construit en avec les mêmes espèces que la Figure 4 à l'exception des sulfates.

Ces deux derniers diagrammes présentent la majorité des espèces soufrées mentionnées dans la littérature en lien avec la corrosion : sulfates, sulfites, thiosulfate et soufre élémentaire. Ceci nous conforte dans le choix de nos hypothèses. Toutefois, seules les analyses des solutions expérimentales sous les mêmes conditions pourront nous permettre d'affirmer sans ambiguïté, la validité des hypothèses choisies pour le système considéré. Ils constituent donc un résultat préliminaire qui sera affiné à la suite de l'étude analytique.

En résumé, les calculs thermodynamiques nous ont permis d'avoir une idée sur les espèces susceptibles de se former dans nos systèmes d'études, à savoir : les ions sulfates, thiosulfates, sulfites, sulfures et le soufre élémentaire. Ces espèces seront donc recherchées en priorité lors de l'analyse de nos solutions d'essais dans la phase expérimentale du projet.

2.2 Sélection et validation des méthodes de dosage

2.2.1 Montage expérimental

Notre système de référence est une solution saline dans laquelle on fait barboter en continu un mélange H₂S/O₂ de façon à contrôler les pressions partielles des deux gaz dans le milieu, conformément au montage de la Figure 6. Le contrôle de la composition du gaz est assuré par un dispositif constitué de deux débitmètres massiques. Le premier débitmètre contrôle le débit de H₂S injecté en solution (entre 17 et 20 mL/minute), soit une pression partielle de H₂S comprise entre 0.85 et 1 bar, pour l'essai sous H₂S pur. Le deuxième débitmètre contrôle le débit d'un mélange O₂/N₂ 10% (entre 0 et 3 mL / minute), soit une pression partielle en O₂ comprise entre 0 et 15 mbar. Avec des

valeurs de constante de $0,1 \text{ mol/L/bar}$ et $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L/bar}$ respectivement pour H_2S et O_2 , les concentrations en oxygène dissous sont très négligeables comparées aux concentrations en H_2S dissous pour les essais sous bullage simultané de H_2S et O_2 . Les lignes et raccords sont réalisés en acier inoxydable 316L d'environ 3 mm de diamètre externe et 1.8 mm de diamètre interne. Un serpentin d'environ un mètre est utilisé pour mélanger les gaz, avant d'atteindre un fritté dans la solution d'essai. Avec un débit total de 20 mL/min le temps de séjour du mélange de gaz dans le serpentin est d'environ 8 s, suffisamment court, donc aucun risque de réaction dans la phase gaz. La teneur en oxygène dans la phase gaz est vérifiée immédiatement avant bullage dans la solution d'essai, par une sonde à luminescence Orbisphère HACH 410. Cette sonde à luminescence peut être utilisée indifféremment en milieu liquide ou en milieu gazeux, on a donc pu faire régulièrement des mesures de O_2 dans le ciel gazeux en entrée et en sortie des cellules d'essai. A l'aide de ce système, il est ainsi possible de contrôler avec précision la pression partielle en oxygène dans la phase gaz introduite dans la cellule d'essai, entre zéro et une dizaine de mbar.

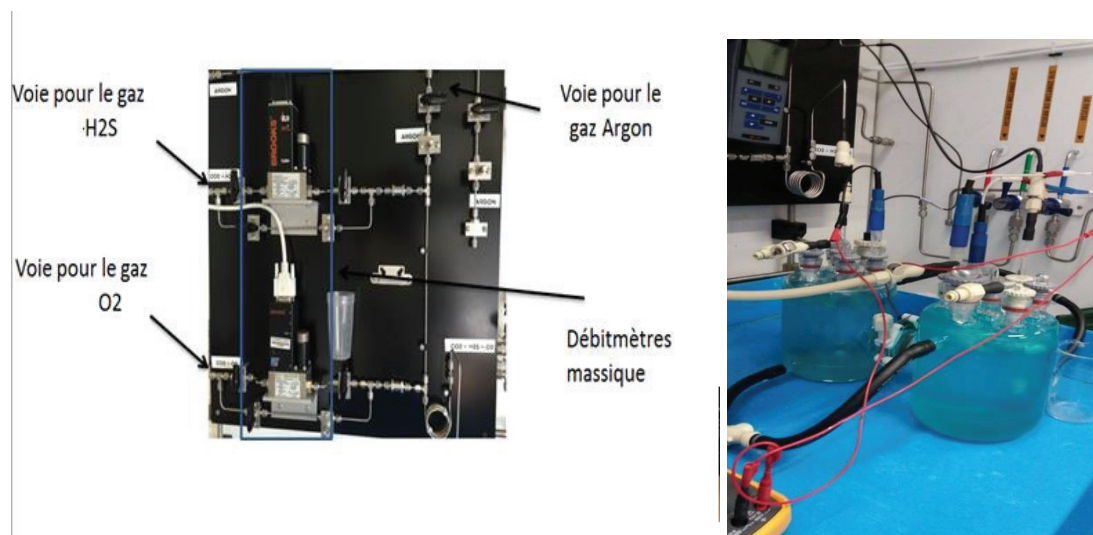


Figure 6 : Montage permettant le contrôle des mélanges $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ (a) et cellule d'essai (b).

Les réacteurs utilisés pour l'analyse de solutions correspondent aux cellules de tests de perméation d'hydrogène, qui seront décrites en détail au chapitre 4. Ce sont des cellules en verre, contenant environ 0.6 litre de solution chacune, maintenue à 24°C par circulation de fluide caloporteur dans une double-enveloppe. Un échantillon métallique est en contact avec la solution, qui contient donc également du fer dissous susceptible de précipiter. La solution d'essai de référence « solution-modèle » est une solution aqueuse de NaCl (35g/L) dans laquelle on fait buller soit uniquement du H_2S soit un mélange de H_2S ($87,5\%$), N_2 ($11,25\%$) et O_2 ($1,25\%$) pendant environ 20 jours. Des essais comparatifs sont également menés dans la solution standardisée NACE A ($5\% \text{ NaCl} + 0.5\% \text{ acide acétique}$) avec les mêmes gaz d'essai.

2.2.2 Validation du système de contrôle du gaz

Afin de vérifier si la teneur en O_2 dissous pourrait être contrôlée, à différentes valeurs comprises entre 10 et 500 ppb, des essais préliminaires ont été effectués en utilisant du CO_2 en lieu et place de H_2S dans la ligne de gaz correspondante, et un mélange O_2/N_2 dans la seconde ligne de gaz destinée à l'oxygène. Cette vérification ne peut être effectuée en utilisant directement H_2S , compte tenu des réactions probables entre H_2S et O_2 , qui pourraient amener à mesurer une teneur en oxygène dissous plus faible que sa solubilité à l'équilibre avec une phase gaz considérée. Différentes pressions partielles de O_2 ont été obtenues en sélectionnant différents débits sur chacune des deux lignes de gaz de notre panneau à gaz de la Figure 6. Les teneurs en O_2 dissous sont mesurées à l'aide de la sonde et comparées aux valeurs théoriques attendues à l'équilibre. Les résultats illustrés dans les graphes de la Figure 7 montrent que des teneurs en oxygène dissous très stables peuvent être obtenues. Les valeurs mesurées sont de plus très proches des valeurs théoriques attendues à l'équilibre, calculées à partir des débits massiques de différents gaz et de la loi de Henry.

De ces essais préliminaires, nous pouvons conclure que notre système de contrôle des gaz peut permettre un contrôle de très faible pression partielle en oxygène dans la cellule d'essai, de 0 mbar jusqu'à une valeur d'environ 13 mbar, correspondant approximativement à une teneur massique en oxygène dissous de 500 ppb.

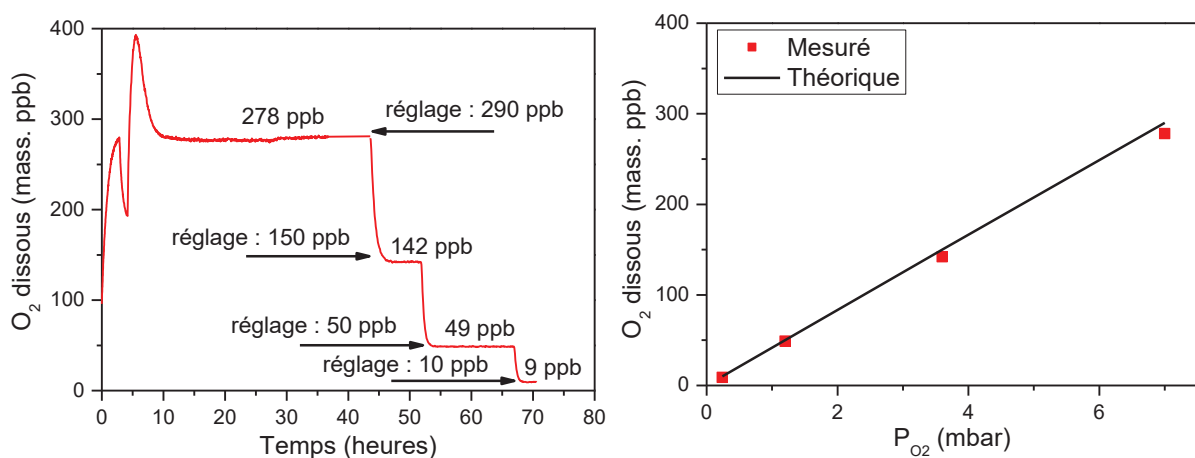


Figure 7 : Vérification du contrôle de la teneur en O_2 dissous et comparaison avec la valeur théorique fixée.

Ce système a donc été utilisé tout au long de nos essais, sans qu'aucune autre mesure additionnelle de teneur en oxygène dissous ne soit effectuée pendant les essais sous H_2S ; car en plus des réactions probables entre H_2S et O_2 dissous, H_2S pourrait également détériorer la sonde à oxygène. Ainsi, les essais effectués en présence de O_2 ont une pression partielle en O_2 dans la phase gaz en équilibre avec la solution d'essai bien contrôlée ; mais une teneur en oxygène libre dissous inconnue en raison des réactions entre H_2S et O_2 . Pour les essais effectués en absence de O_2 , il est vérifié que la teneur en

oxygène résiduel soit systématiquement toujours inférieure à 5 ppb soit environ 0.13 mbar de pression partielle de O_2 .

2.2.3 Sélection et validation des techniques d'analyses en solution.

Afin d'évaluer les performances des différentes techniques d'analyse accessibles, plusieurs solutions aqueuses de sels d'espèces soufre-oxygène commerciaux ont été analysées par les différentes techniques d'analyse retenues. Les solutions étalons suivantes ont été testées, à une concentration unique de 10 g/L :

- Thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$);
- sulfate de sodium (Na_2SO_4);
- sulfite de sodium (Na_2SO_3);
- sulfure de sodium (Na_2S);
- et l'acide sulfonique (H_2SO_3).

Une solution d'essai a été aussi analysée. Il s'agit d'une solution aqueuse de NaCl (35 g/L) prélevée après un test de corrosion. Cette solution a été préparée en deux phases distinctes :

- une phase de test de corrosion, qui a duré 19 jours sous bullage de H_2S pur. A l'issue de ce test, un bullage d'argon a été réalisé afin d'éliminer le H_2S dissous, nécessaire pour ouvrir en sécurité le réacteur d'essai et prélever les coupons de corrosion. Un prélèvement pour analyses a été réalisé à cette étape (échantillon Perm A-01), dans lequel on ne s'attend pas à trouver de produits de réaction H_2S-O_2 ;
- une phase de réaction H_2S / O_2 , d'une durée de 72 heures, sous bullage mixte H_2S / air à 50/50, correspondant à un apport très important en O_2 . Cette condition a été choisie pour accélérer les réactions et former rapidement beaucoup de produits afin de tester les méthodes de dosage. Un prélèvement de cette solution a été réalisé, sans barbotage d'argon (échantillon Perm A-02), pour analyses par différentes techniques (on s'attend dans cette solution à trouver du H_2S dissous et des produits de réaction H_2S-O_2).

a) Méthode d'analyse « *in situ* » : Raman

Les spectres Raman des solutions étalons et de la solution d'essai Perm A-02 sont présentés sur la Figure 8. Elles montrent pour les solutions étalons, des pics communs autour de 400 à 800 cm^{-1} . Autour de 2500 cm^{-1} on identifie sur le spectre correspondant au sulfure de sodium seul, un pic caractéristique des sulfures. Un pic est également identifié entre 900 et 1020 cm^{-1} sur chacun des spectres du sulfate, thiosulfate et sulfite, mais avec une absorbance très faible pour les thiosulfates et sulfites. Un pic caractéristique de l'acide sulfonique est quant à lui identifié entre 1050 et 1060 cm^{-1} .

Sur le spectre de l'échantillon Perm A-02, nous observons une même signature dans le domaine 400-800 cm^{-1} . Par contre, aucun des pics spécifiques d'une espèce n'est formellement identifié sur ce spectre. Il est probable que cette absence de pics caractéristiques soit liée à une concentration trop faible de ces espèces en solution. Cette hypothèse reste toutefois à confirmer par d'autres techniques d'analyse.

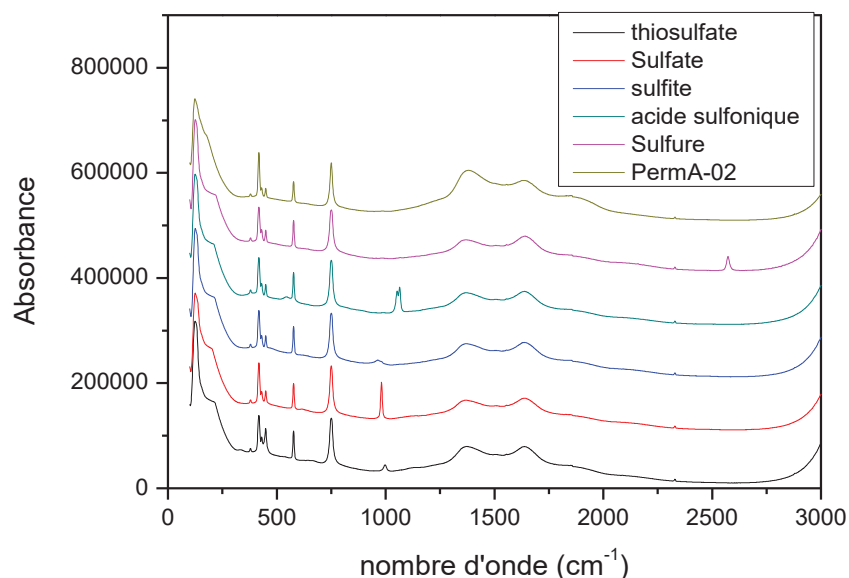


Figure 8 : Spectres Raman d'étalons de solutions commerciales d'espèces soufre-oxygène et de la solution de l'essai Perm A-02. (par souci de lisibilité, les spectres ont été décalés dans l'échelle des ordonnées).

b) Autres techniques d'analyses « ex-situ »

- Chromatographie ionique

Les solutions étalons testées en Raman ont également été analysées par chromatographie ionique, de même que les deux échantillons d'essai (Perm A-01 et Perm A-02). Ces spectres sont présentés sur les Figure 9 et Figure 10. L'analyse du chromatogramme des solutions étalons (Figure 9) montre un pic caractéristique du sulfite autour de 15 minutes, celui du sulfate est observé juste après autour de 19 minutes, suivi du pic de thiosulfate autour de 28 minutes. Ces pics sont également observés sur le chromatogramme de l'échantillon Perm A-02 (Figure 10). Ce chromatogramme présente également un pic très intense autour de 1.5 minutes, attribué au sulfure. Il présente aussi un pic large et intense entre 2.5 et 5 minutes, qui pourrait être lié à la présence de polysulfures. En effet un pic similaire a été observé par Rong Lin *et al.*, qui l'ont attribué aux polysulfures [44]. Par contre, deux pics non identifiés sont observés respectivement autour de 36 et 39 minutes. Ils pourraient être liés à la présence d'autres anions soufrés formés en solution. Le pic intense de sulfure en début de la Figure 10 vient principalement de H_2S dissous, non éliminé par bullage de gaz inerte pour l'échantillon Perm A-

02. L'H₂S dissous peut très vite endommager la colonne chromatographique, d'où le besoin de modifier le protocole d'analyse. Pour la suite de l'étude, il a donc été décidé de procéder systématiquement à un bullage par du gaz neutre (Ar ou N₂) des échantillons pour éliminer le H₂S résiduel avant analyse par chromatographie ionique. Les résultats observés sur l'échantillon Perm A-02 sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle l'absence des pics de thiosulfate sulfite et sulfate sur le spectre Raman de l'échantillon Perm A-02, est liée à une faible sensibilité de la technique de mesure pour les teneurs des espèces soufre-oxygènes en présence.

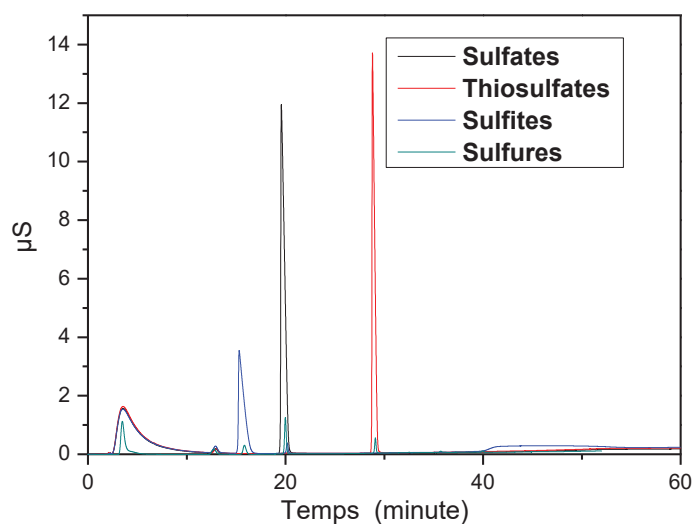


Figure 9 : Solutions étalons analysées par chromatographie ionique.

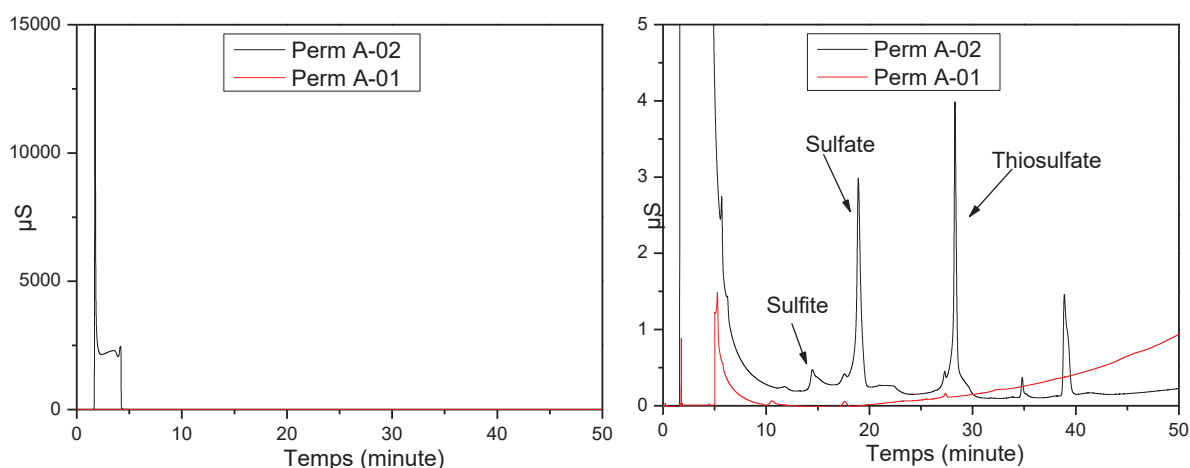


Figure 10 : Spectre de chromatographie ionique des échantillons Perm A-01 et Perm A-02.

L'échantillon Perm A -02 désaéré 24h à l'argon et filtré a également été analysé par spectroscopie UV-visible à l'aide de kits réactifs commerciaux spécifiques aux ions sulfates et sulfites. Les résultats obtenus confirment la présence des ions sulfates et sulfites dans l'échantillon. Nous ne disposons

malheureusement pas d'autres kits adaptés à la détection d'autres espèces soufre-oxygène susceptibles d'être présentes.

- ATR/FT-IR

L'infrarouge à transformée de Fourier et à réflectance totale atténuée (FTIR/ATR-IR) a également été utilisée pour l'analyse des solutions étalons et de l'échantillon Perm A-02 ; les résultats sont présentés sur les spectres de la Figure 11. Toutefois, cette technique n'a pas été appliquée de manière in situ, mais sur des prélèvements de solution déposés sur le cristal d'analyse et chauffés pour évaporer l'eau et concentrer les sels sulfurés à l'état solide.

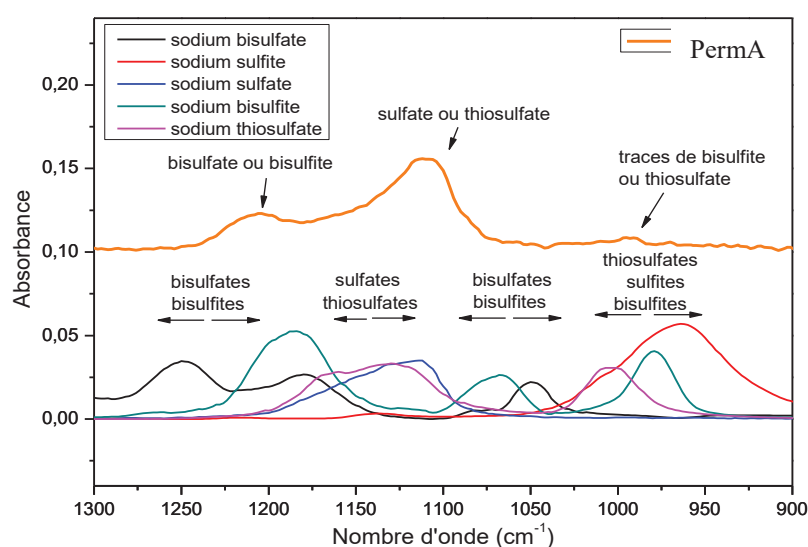


Figure 11 : Spectres ATR/FT-IR des solutions étalons et de l'échantillon Perm A-02.

De l'analyse de cette Figure 11 il n'est pas possible d'affirmer avec une absolue certitude la présence dans un échantillon d'une espèce soufre-oxygène précis, du moins pour les espèces étalons analysés ; puisque ce spectre montre un enchevêtrement de bandes d'au moins deux espèces, dans toutes les régions du spectre. De plus, en chauffant les échantillons sur le cristal d'analyse, il est plus que probable que la nature des espèces soufre-oxygène réellement présent en soit modifiée. Le spectre ATR/FT-IR de l'échantillon Perm A-02, présente une bande large dans la région caractéristique des bisulfites et/ou bisulfates, en plus des bandes présentent dans les régions des sulfites sulfates et thiosulfates déjà identifiés par la chromatographie ionique.

c) Conclusion intermédiaire

Les méthodes analytiques utilisées lors de ces essais préliminaires sont toutes à même de détecter les espèces soufre –oxygène étalons à très forte concentration (10 g/L). De telle concentration n'étant par ailleurs pas envisageable pour nos solutions d'essai, nous avons très vite constaté une faible sensibilité

de la spectroscopie Raman pour les teneurs présentes dans nos solutions d'essai. La spectroscopie ATR/FT-IR telle que disponible au laboratoire d'analyse de IFPEN ne permet pas de certifier de la présence d'une espèce donnée en solution ; de plus, le procédé d'analyse ATR/FT-IR présente un fort risque d'évolution de la solution d'essai, et donc de résultats erronés. De cette analyse, seule la chromatographie ionique et la spectroscopie UV-Visible présentent donc la sensibilité suffisante pour l'analyse de nos solutions d'essai. Toutefois, vu le nombre réduit (02) de kits de réactifs commerciaux disponibles spécifiques aux espèces soufre-oxygène et adaptés à la spectroscopie UV-visible, la chromatographie ionique sera utilisée de préférence pour la spéciation des espèces soufre-oxygène dans nos solutions d'essais. Des analyses de la teneur en soufre total dissous par ICPES seront effectuées chaque fois, afin de réaliser un bilan sur le soufre total.

2.3 Impact de l'oxygène sur la solution d'essai en présence de 1 bar H₂S.

2.3.1 Impact de l'oxygène sur la solution modèle.

Afin d'étudier l'effet de l'oxygène sur la solution d'essai, plusieurs essais ont été effectués à pression atmosphérique sous H₂S pur et sous un mélange H₂S/O₂ correspondant à une pression partielle en oxygène d'environ 13 mbar. Le pH plein bain des solutions d'essai sous les deux conditions a été mesuré continuellement pendant toute la durée de l'essai. Les solutions d'essais sont en contact avec des coupons de fer pur avec un ratio entre le volume de solution et la surface de fer exposé d'environ 20 mL/cm². La Figure 12 montre l'évolution des pH de ces solutions corrosives pendant toute la durée de l'essai sous les 2 conditions.

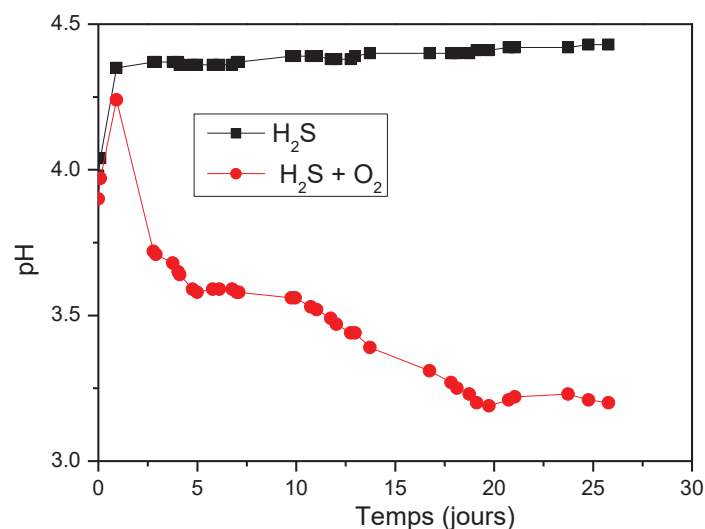


Figure 12 : Evolution du pH plein bain de la solution corrosive sous 1 bar de H₂S avec et sans O₂.

Pendant les premières heures de test, le pH plein bain des solutions corrosives dans les deux conditions est proche de 3.9, ce qui correspond au pH d'une eau saturée sous 1 bar de H₂S. Ces pH

augmentent rapidement jusqu'à un pH d'environ 4.4 qui correspond au pH de saturation par le sulfure de fer. Une fois la saturation en sulfure de fer atteinte le pH plein bain de l'essai en absence d'oxygène reste inchangé jusqu'à la fin de l'essai (Figure 12). Le pH de l'essai en présence d'oxygène au contraire diminue continuellement jusqu'à atteindre la valeur de 3.2 après environ 4 semaines d'essais. En effet pendant les premières heures des essais, la réaction affectant le plus le pH de la solution d'essai dans les deux conditions est la corrosion des coupons de fer et de la face d'entrée de la membrane de perméation qui produit de l'alcalinité et du fer dissous et par conséquent augmente le pH. A la saturation, les ions fer (II) dissous se combinent aux ions sulfures en solution avec précipitation des sulfures de fer (19), et le pH cesse de croître. Dans l'essai sous bullage simultané de H_2S et O_2 , il est probable que les réactions entre H_2S et O_2 dissous continuent d'avoir lieu, produisant des espèces sulfurées et des protons qui acidifient continuellement le milieu d'essai. Ces observations sont en accord avec les travaux de Song et Crolet qui ont proposé les chemins réactionnels présentés aux réactions (39), (40), et (41). Une longue exposition d'une solution à un bullage de H_2S et O_2 pourrait par conséquent induire une grande baisse de pH.

Ces hypothèses ont été confirmées par l'analyse par chromatographie ionique des prélèvements périodiques des solutions d'essais dans les deux conditions présentées à la Figure 13. On observe pour l'essai en présence d'oxygène, une augmentation graduelle de la concentration en ions sulfates jusqu'à la valeur de 100 mg/L à la fin de l'essai. Les teneurs en ions thiosulfates et sulfites augmentent également pendant les premiers jours de l'essai, puis diminuent rapidement jusqu'à n'exister qu'à l'état de traces à la fin de l'essai. Un dépôt jaunâtre de soufre élémentaire a également été observé sur les parois du réacteur de l'essai en présence de O_2 . Dans l'essai en absence d'oxygène on ne note pas une augmentation significative des espèces soufre-oxygène tout au long de l'essai. Contrairement à l'essai en présence de O_2 , on n'observe pas de dépôt de soufre élémentaire. Les ions thiosulfates et sulfites ne seraient que des intermédiaires de réactions entre $H_2S + O_2$.

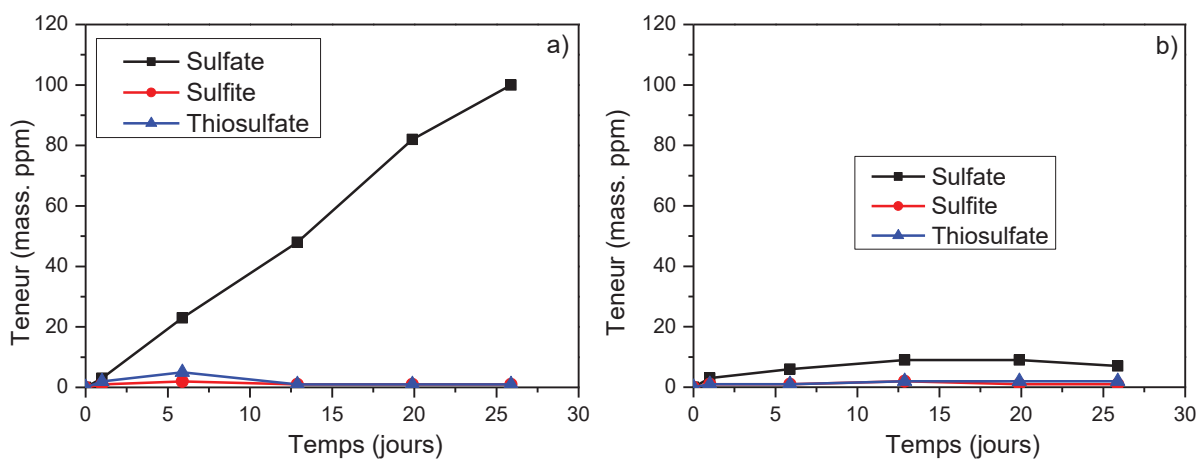


Figure 13 : Analyse par chromatographie ionique des espèces S-O dans la solution modèle ($NaCl$ 35 g/L) sous 1bar de H_2S , (b) sans O_2 et (a) avec une pollution continue d'environ 500 ppb de O_2 .

A la fin des essais, la teneur en soufre total dissous des solutions d'essai désaérées et filtrées est mesurée par ICPEs, comparée à la teneur en soufre des espèces soufre-oxygène détectées par chromatographie ionique et présentée sur le diagramme de la Figure 14. On observe que pour l'essai effectué en présence d'oxygène, les espèces soufre-oxygène détectées par chromatographie ionique en fin d'essai, représentent 70 à 80% du soufre total dissous en solution. Comme attendu dans l'essai effectué en absence de O₂, le soufre total dissous existe à l'état de trace. La teneur en fer dissous a été également évaluée pour les deux conditions d'essai et les valeurs obtenues sont respectivement 0.35 mg/L et 37.6 mg/L pour l'essai en absence O₂ et l'essai en présence de O₂. Cette teneur élevée en fer dissous dans la solution de l'essai en présence de O₂, est certainement liée à l'acidification de la solution d'essai, qui augmente la solubilité du fer. En absence de pollution par l'oxygène, la quasi-totalité du fer dissous par la corrosion précipite sous forme de sulfure de fer.

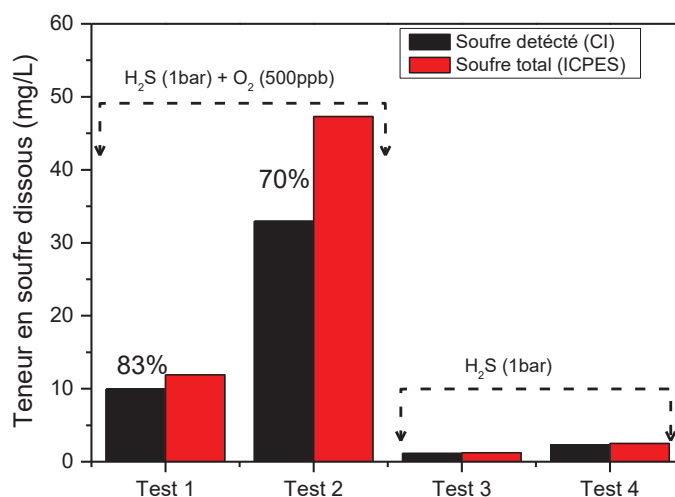


Figure 14 : Analyse du soufre total dissous par ICPEs comparée au soufre total des espèces S-O oxygène détectées par chromatographie ionique.

Des essais de 72 h ont également été effectués dans la solution-modèle avec ajouts de 0,2 g/L de sulfate « solution1 », 0,2 g/L de thiosulfate « solution2 » et 0,2 g/L de sulfite « solution3 » sous 1 bar de H₂S ont montré après analyse par chromatographie ionique les résultats présentés au Tableau 6. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par analyses des prélèvements périodiques de l'essai sous bullage de H₂S + O₂ présentés la Figure 13. En effet, on observe une diminution de la teneur en ions sulfites et thiosulfates et une augmentation de la teneur en ions sulfates, et aussi une précipitation du soufre élémentaire ; les ions sulfites et thiosulfates ne sont donc pas très stables et ne sont que des intermédiaires réactionnels. Les chemins de réaction entre H₂S et O₂ dissous peuvent se résumer par la réaction (50) avec pour produit ultime le soufre élémentaire :

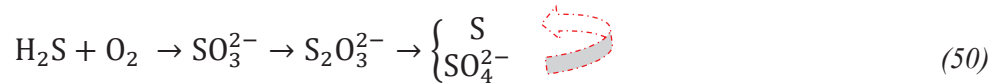


Tableau 6 : Analyse par chromatographie ionique des solutions synthétiques après 72h d'essai.

Solution	Sulfite (ppm)	Sulfate (ppm)	Thiosulfate (ppm)
Solution 1	<2	177	<2
Solution 2	<2	<2	107
Solution 3	<2	53	31

2.3.2 Impact de l'oxygène sur la solution NACE A

Des essais comparatifs ont été effectués dans une solution utilisée pour les tests de fissuration SSC [référence NACE TM0177]. Cette solution, désignée généralement comme solution NACE A contient 5% NaCl et 0,5 % d'acide acétique. Tout comme pour les essais effectués dans la solution-modèle, la solution NACE A est en contact avec des coupons de fer et la face d'entrée de la membrane de perméation ; le ratio volume de solution sur surface de fer exposé est d'environ 20 mL/cm². L'évolution du pH tout au long de l'essai pour les deux conditions est présentée sur la Figure 15.

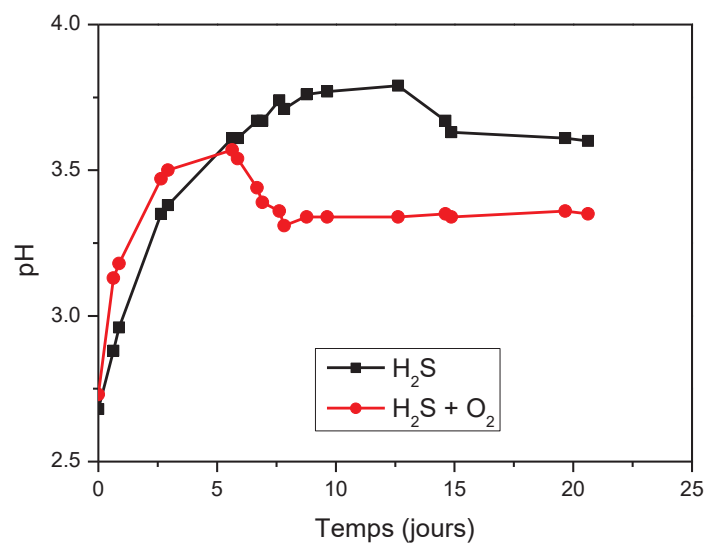


Figure 15 : Evolution du pH plein bain des essais en solution NACE A avec et sans O₂.

Le pH initial pour les essais dans la solution NACE A est d'environ 2.7 en présence et en absence d'oxygène. Tout comme dans la solution modèle, une augmentation de pH est observée pour les deux conditions pendant les premières heures de l'essai, en raison de la production de l'alcalinité associée aux réactions de corrosion. Pour l'essai sans oxygène, le pH augmente lentement jusqu'à la valeur de 3.8 après environ 10 jours d'essai, puis reste stable ou décroît très peu (3,6) jusqu'à la fin de l'essai.

Pour l'essai effectué en présence d'oxygène, le pH augmente lentement jusqu'à la valeur de 3,6 après 50 heures d'essai, puis décroît de 0,3 unité de pH pour se stabiliser autour de 3,3 jusqu'à la fin de l'essai. Cette stabilité du pH des solutions d'essai surtout en présence d'oxygène est probablement liée à l'effet tampon du couple acétate / acide acétique.

La teneur en fer dissous des solutions d'essais a également été évaluée et les valeurs obtenues sont de 185 et 179 mg/L respectivement pour l'essai en présence d'oxygène et pour l'essai en absence d'oxygène. Ces valeurs élevées comparées aux valeurs observées dans la solution-modèle sont dues à la grande acidité de la solution NACE A, laquelle favorise la corrosion du fer immergé et parallèlement limite la précipitation des sulfures et des oxydes de fer.

2.3.3 Calcul de minimisation d'énergie libre de Gibbs

Nous avons considéré le système $H_2O/H_2S/O_2$. Les quantités des différents constituants du système ont été déduites de l'essai sous H_2S pur avec environ 13 mbar de pression partielle de O_2 . Le volume d'eau est donc de 0,6 L, le volume total de H_2S et de O_2 est tiré de leurs débits respectifs dans la cellule d'essai (17,5 et 2,5 ml/min), et pendant toute la durée de l'essai soit respectivement 651 et 9.3 L, pour les trois semaines d'essai. Les mesures de la teneur en O_2 dans la phase gaz par la sonde à luminescence en entrée et en sortie des cellules d'essai montrent une différence de moins de 1%, c'est à dire que moins de 1% de l'oxygène introduit dans la cellule d'essai participe à la réaction H_2S-O_2 . Les espèces dissoutes suivantes ont été prises en compte dans les calculs thermodynamiques : H^+ , OH^- , HS^- , HSO_3^- , HSO_4^- , $HS_2O_3^-$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, HSO_5^- , $S_4O_6^{2-}$. Après 24 h d'essai, la teneur en sulfate mesurée par chromatographie ionique est d'environ 3 mg/L. Les calculs de minimisation pour un temps d'essai de 24 h ont été effectués ; en comparant les valeurs théoriques obtenues de la teneur en sulfate et du pH et les valeurs expérimentales, on déduit que seulement 0,3% d'oxygène introduit dans le milieu d'essai a réagi après 24 h d'essai.

Pour la suite des calculs aux différents temps d'essai, nous supposons donc que seulement 0,3 % de l'oxygène introduit dans notre réacteur d'essai réagit avec H_2S dissous. La composition du milieu d'essai pendant environ 4 semaines d'exposition a été estimée théoriquement au moyen des calculs de minimisation d'énergies libres de Gibbs. La Figure 16 montre l'évolution des teneurs en sulfate calculée et les teneurs en sulfate détectées par chromatographie ionique à chacun des instants choisis. On observe une très bonne similitude entre les teneurs en sulfates théoriques obtenues et les teneurs expérimentales, pour les temps courts ($t < 300$ h), toutefois, aux temps plus longs, on observe de légers écarts entre les teneurs théoriques et expérimentales. Ces écarts pourraient s'apparenter à une augmentation du pourcentage d'oxygène consommé pour des temps longs.

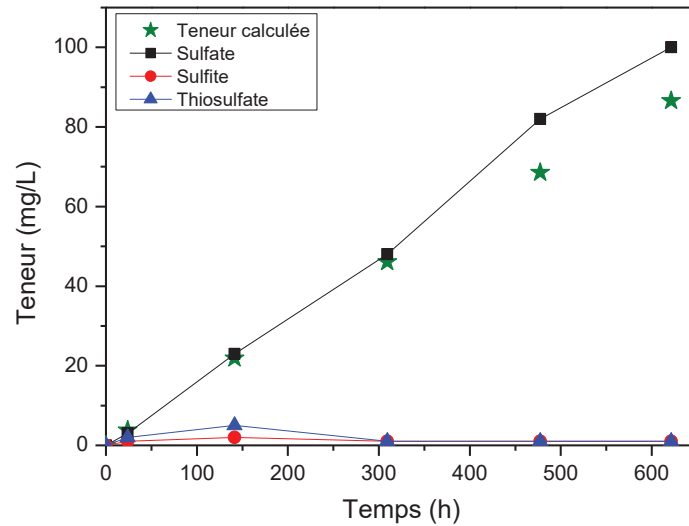


Figure 16 : Comparaison de l'évolution de la teneur théorique en sulfate et de la teneur en sulfate détectées par chromatographie ionique pour l'essai sous un mélange H_2S/O_2 .

L'évolution du pH théorique de la solution d'essai est illustrée à la Figure 17 et comme attendu le pH théorique initial est égal au pH expérimental. Toutefois, aux premières heures de l'essai, on observe une quasi-stagnation du pH théorique contrairement au pH expérimental qui augmente jusqu'au pH de saturation du sulfure de fer, puis diminue en continu, pareillement au pH calculé jusqu'à la fin de l'essai. Les valeurs de pH calculées demeurent plus faibles comparées aux valeurs de pH expérimentales pour chacun des instants choisis. En effet le calcul de minimisation prend en compte la réaction entre H_2S dissous et O_2 , sans tenir compte de la corrosion du fer immergé. Or comme exposé au paragraphe précédent, la corrosion des coupons de fer dans les solutions d'essai produit de l'alcalinité qui augmente le pH pendant les premières heures de l'essai. Une fois la saturation en sulfures de fer atteint, la réaction majoritaire en solution est la réaction entre H_2S dissous et O_2 qui acidifie le milieu, mais une partie du stock de proton est consommée en continu par la réaction de corrosion, d'où ces valeurs de pH expérimentales plus élevées que les valeurs théoriques calculées ne prenant pas en compte les réactions de corrosion.

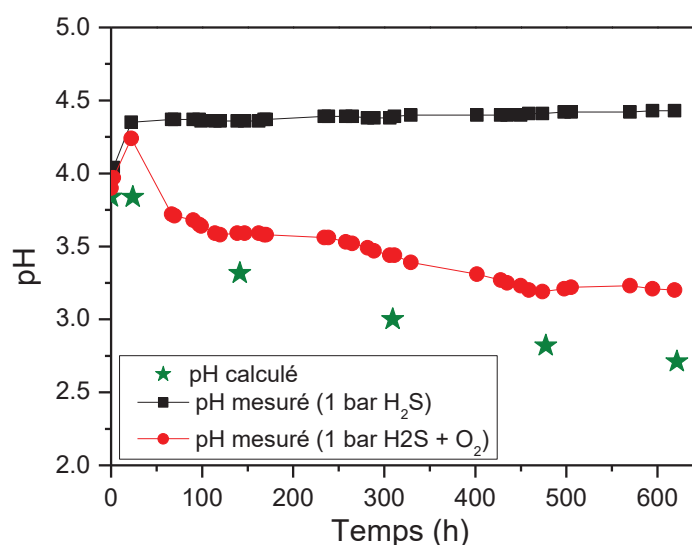


Figure 17 : Comparaison du pH théorique et du pH expérimental de l'essai sous bullage de H₂S et O₂.

2.3.4 Conclusion intermédiaire

Une solution de NaCl 35g/L soumise à un bullage continu d'un mélange de H₂S et O₂ voit sa composition se modifier substantiellement comparée à une solution soumise uniquement à un bullage de H₂S. En présence de O₂, les réactions entre H₂S et O₂ dissous produisent le soufre élémentaire qui est le produit le plus stable, mais aussi des espèces soufre-oxygène dont 70 à 80 % sont constituées de sulfates, thiosulfates et sulfites. Cette réaction produit également des protons qui acidifient le milieu d'essai. 0,6 L de cette solution exposée à 20 mL/min d'un mélange H₂S pur et environ 13 mbar de pression partielle de O₂ pendant environ 4 semaines montre une baisse d'environ une unité de pH comparé au pH de la même solution en absence de O₂. Cette baisse de pH est plus modérée en présence d'un tampon (cas de la solution NACE A). Des calculs de minimisation d'énergie libre de Gibbs permettent d'estimer avec une très bonne approximation la teneur en sulfate produit lors de l'essai en admettant que seulement 0,3 % d'oxygène introduit dans le milieu d'essai réagit avec H₂S dissous. Les valeurs du pH calculées sont légèrement plus faibles que les valeurs de pH plein bain expérimentales. Cet écart est simplement lié à la non-prise en compte des réactions de corrosion dans les calculs de minimisation.

2.4 Impact de l'oxygène sur la solution corrosive à plus faible teneur en H₂S

Des essais ont également été effectués dans la solution-modèle (NaCl 35 g/L) avec des teneurs plus faibles en H₂S (H₂S/N₂ : 10%, 1%, et 0.1%), avec des coupons de corrosion immergés avec un ratio volume sur surface d'environ 20 mL/cm², pendant environ 15 jours.

L'analyse périodique par chromatographie ionique de la solution d'essai sous H₂S/N₂ (10%) avec une pollution continue en oxygène correspondant à environ 500 ppb d'oxygène dissous est présentée sur la

Figure 18. Il est observé que la teneur en sulfate augmente graduellement jusqu'à atteindre environ 50 mg/L après environ 450 h d'essai. Tout comme sous 1 bar de H₂S pollué par la même quantité de O₂, les ions sulfites et thiosulfates sont détectés à l'état de traces. On observe également un dépôt de soufre élémentaire et de sulfures de fer sur les parois du réacteur comme observé sous 1 bar de H₂S avec O₂, et présenté à la Figure 19.

Comme observé précédemment, la réaction entre H₂S et O₂ dissous produit en majorité du soufre élémentaire et des ions sulfates, avec les ions sulfites et thiosulfates comme produits intermédiaires de réactions. Ces réactions produisent également des protons qui acidifient le milieu d'essai, ce qui est également le cas sous H₂S/N₂ (10%) pollué par O₂ et illustré à la Figure 18. Cette acidification du milieu d'essai conduit à une plus grande corrosion des coupons de fer immergé, et dont une grande concentration en fer dissous.

Les suivis du pH des essais effectués dans la solution-modèle avec environ 13 mbar de pression partielle en oxygène sous plus faible teneur de H₂S (1% et 0,1%), sont présentés sur la Figure 20. Les résultats observés pour ces faibles teneurs en H₂S sont en accord avec ceux observés pour des teneurs plus grandes en H₂S ; le pH en présence d'une pollution continue d'oxygène décroît continuellement pour toutes les teneurs en H₂S comparée au pH des solutions d'essai en absence de O₂ ou le pH demeure quasi stable une fois le pH de saturation de sulfure de fer atteint.

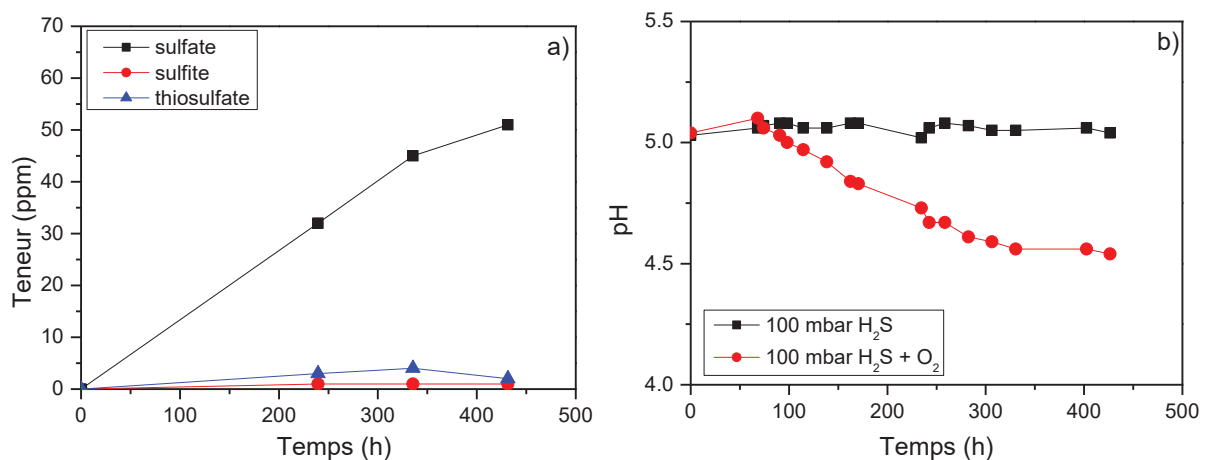


Figure 18 : Evolution de la solution d'essai sous 100 mbar d'H₂S a) espèces S-O détectées par chromatographie ionique sous 500 ppb de O₂ b) pH avec et sans O₂.

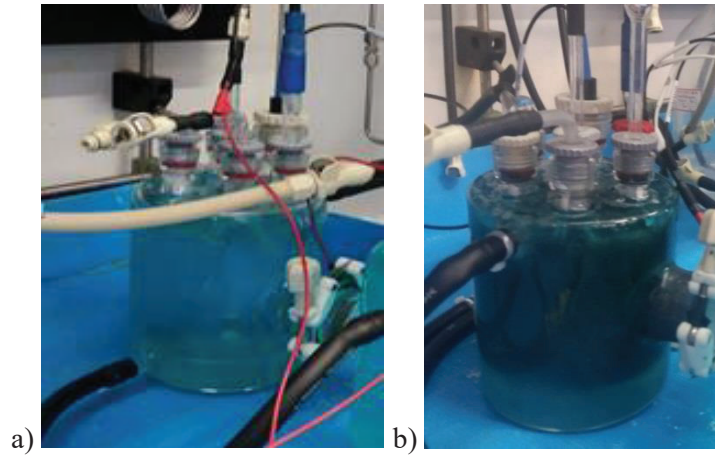


Figure 19 : Aspect des réacteurs de chargement en fin d'essais (a) sans O_2 et (b) avec O_2 .

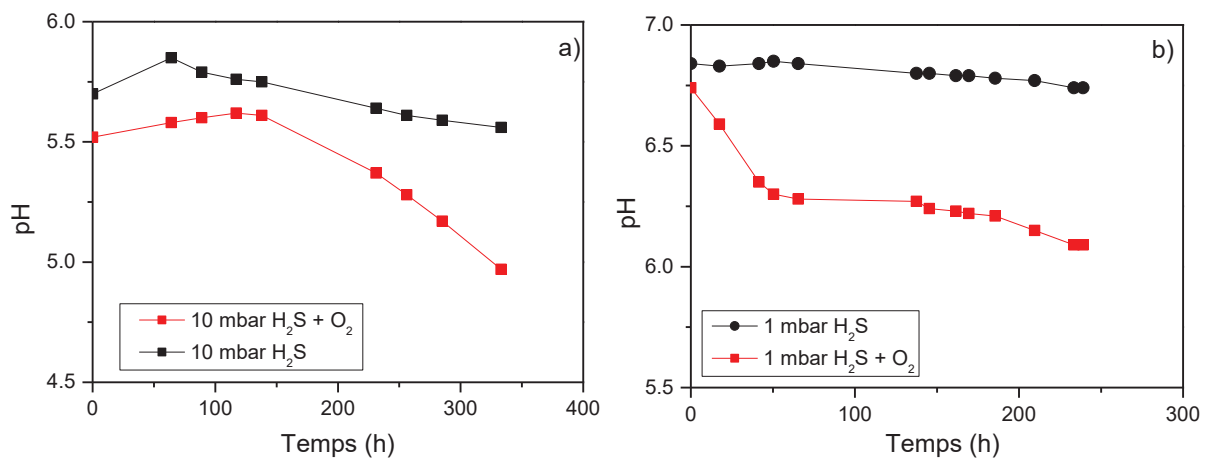


Figure 20 : Evolution du pH des solutions d'essai ($NaCl$ 35g/L) avec et sans O_2 a) 10 mbar d' H_2S
b) 1 mbar d' H_2S .

3 Conclusion

Les milieux corrosifs soumis à un bullage continu d'un gaz contenant l' H_2S et éventuellement O_2 sont très complexes et susceptibles d'évoluer rapidement. En effet, le sulfure d'hydrogène s'oxyde en milieu aqueux en plusieurs produits et intermédiaires de réaction, selon des réactions successives et /ou simultanées. Les ions sulfates, thiosulfates et sulfites sont les espèces majoritaires détectées en solution ; elles représentent 70 à 80 % des espèces soufre-oxygène dissous en solution. Le diagramme E-pH est un outil de choix pour la prévision des espèces susceptibles d'être présentes en solution, à un pH et un potentiel donné. Toutefois la construction du diagramme doit prendre en compte certaines hypothèses simplificatrices afin de tenir compte des cinétiques réactionnelles, et ainsi obtenir les espèces les plus probables d'être présentes en solution, pour les échelles de temps correspondantes. L'analyse de la solution d'essai a permis de valider les prévisions thermodynamiques du système H_2S - H_2O obtenu. En effet dans une solution aqueuse soumise à un bullage continu d'un mélange H_2S ou $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ et éventuellement de O_2 , on observe une augmentation continue de la teneur en sulfates. La teneur en ions sulfites et thiosulfates augmente très vite pendant les premiers moments de l'essai puis redescend à l'état de traces. Les ions thiosulfates et sulfites sont donc des espèces intermédiaires. Par contre, les solutions d'essai soumises uniquement à un bullage de H_2S ne présentent pas une augmentation significative de la teneur en espèces soufre-oxygène. On observe également pour les essais en présence de O_2 , une baisse graduelle du pH de la solution d'essai, comparativement aux essais en absence de O_2 . Toutefois, la baisse de pH est plus modérée dans une solution d'essai contenant une espèce tampon comme l'acide acétique dans le cas de la solution NACE A. Pour les 4 teneurs en H_2S testées on observe une baisse graduelle du pH lorsque les solutions d'essai sont polluées en continu par l'oxygène. On observe également un dépôt de soufre élémentaire sur les parois des réacteurs d'essai et aussi, la teneur en fer dissout est plus élevée en présence de O_2 . Les calculs de minimisation d'énergies libres de Gibbs ont permis de retrouver les teneurs en sulfates et le pH de la solution modèle sous 1 bar de H_2S avec une bonne approximation. Pour le système sous bullage de gaz à 1 bar de H_2S et 13 mbar d'oxygène et dans nos conditions opératoires, ces calculs ont montré que seulement 0,3% de l'oxygène introduit dans le milieu d'essai réagit avec le H_2S . Les diagrammes E-pH et les calculs de minimisation d'énergies libres de Gibbs constituent donc des outils très complémentaires pour la prévision des systèmes aqueux contenant de H_2S et continuellement pollués par O_2 . Les résultats obtenus permettent une meilleure description des environnements corrosifs, et constitueront donc une aide importante pour la compréhension des réactions de corrosion et de chargement en hydrogène dans l'acier.

Chapitre 3 : Impact de l'O₂ sur la corrosion en milieu H₂S

Le but de ce chapitre est d'étudier le comportement du fer pur (armco) en solution aqueuse saturée par différentes teneurs de H₂S, et éventuellement polluée en continu par des traces d'oxygène à température et pression ambiantes. Il vise ainsi à fournir les connaissances et données expérimentales suffisantes pour la compréhension et la détection des effets d'une pollution par O₂ dans les environnements H₂S. De plus, il compte fournir les informations utiles au développement futur des outils de contrôle de la corrosion en milieu H₂S/O₂/NaCl dans l'industrie pétrolière et gazière.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude bibliographique de la corrosion des aciers peu alliés en milieu H₂S. Dans cette partie les réactions électrochimiques de la corrosion ainsi que les dépôts de corrosion sont étudiés en présence et en absence de O₂.

La seconde partie de ce chapitre concerne l'étude expérimentale, subdivisée en plusieurs étapes :

- l'évaluation des vitesses de corrosion par perte de masse et la caractérisation des dépôts de corrosion par analyse de surface ;
- l'étude du transport de matière dans les réactions cathodiques sur électrodes à disque tournant (EDT) en acier, et l'étude des mécanismes de corrosion par spectroscopie d'impédance électrochimique sur électrode de fer pur.

Ce chapitre s'intéresse exclusivement à la corrosion, mais pas au chargement en hydrogène dans le métal, qui fait l'objet du chapitre 4.

1 Etude bibliographique

1.1 Introduction

La corrosion en milieu H₂S est étudiée depuis plusieurs décennies, et il est de nos jours largement reconnu que la présence de la couche de sulfure de fer formée joue un rôle essentiel lors de la corrosion des aciers dans ces milieux [6,46,47]. L'apport de l'oxygène dans de tels milieux est susceptible de modifier la nature de la couche de produits de corrosion, le milieu corrosif, et par conséquent les mécanismes et les vitesses de corrosion. Jusqu'à présent, il existe peu d'études conduites sur les mécanismes de corrosion des aciers peu alliés en milieu H₂S pollué par O₂. Il est néanmoins connu que la présence de l'oxygène induit une accélération de la corrosion en milieu H₂S, mais les raisons de cette accélération demeurent mal comprises [7,9,22,48–52]. Elle peut être liée à des modifications des dépôts de corrosion, ou bien aux réactions et mécanismes électrochimiques avec la participation de nouvelles espèces réactives issues de la réaction H₂S-O₂. Cette partie bibliographique va donc traiter deux aspects : le premier portera sur les dépôts de corrosion et le second s'intéressera aux aspects électrochimiques de la corrosion en milieu H₂S. L'impact possible de l'oxygène sur ces différents processus sera également discuté.

1.2 Dépôts de corrosion en milieu H₂S

1.2.1 Dépôts formés en absence d'oxygène

La majorité des travaux sur la corrosion en milieu pétrolier contenant du H₂S a été menée en absence d'oxygène. Ces études permettent de décrire assez correctement la corrosion des aciers en milieu H₂S. En effet, un acier en contact avec une solution aqueuse contenant du H₂S dissous, se corrode avec solubilisation des ions Fe²⁺. Ces derniers peuvent se combiner aux ions sulfures présents en solution pour former un précipité de sulfures de fer selon la réaction (51) :



La formation de ce dépôt de sulfure de fer dépend largement du degré de saturation de la solution en H₂S [8,53,54]. Le dépôt de sulfure de fer peut également être obtenu par un autre mécanisme de corrosion des aciers en milieu H₂S, appelé mécanisme de réaction à l'état solide et utilisé par Sun *et al.*, dans leur modèle mécanistique [6]. Selon ce mécanisme, en milieu aqueux, H₂S dissous est directement adsorbé sur la surface de l'acier pour former une couche de sulfure de fer par le mécanisme de réaction chimique sans transfert d'électron suivant :



La corrosion du fer en milieu H₂S peut conduire à la formation de plusieurs types de sulfures de fer [6,55]. Les sulfures de fer les plus rencontrés dans le contexte pétrolier sont présentés dans le Tableau 7. Ces produits de corrosion ont différentes morphologies et peuvent être caractérisés par la taille de leurs cristaux, l'orientation cristallographique et les défauts de réseaux [6,8,56–60].

Tableau 7 : Les sulfures de fer rencontrés dans la corrosion en milieu H₂S [8].

Nom	Formule	Structure
Sulfure de fer amorphe	FeS	Nanoparticule de mackinawite, non-cristalline
Mackinawite	FeS	Tetragonal, couche à deux dimensions constituée d'empilement de feuillet de FeS
Sulfure de fer cubique	FeS	Cubique
Troilite	FeS	hexagonal
Pyrrhotite	Fe _{1-x} S	Monoclinique, hexagonal ou orthorhombique
Greigite	Fe ₃ S ₄	Cubique
Pyrite	FeS ₂	Cubique

La couche de dépôt de corrosion formée à la surface métallique peut être caractérisée par sa composition chimique, son épaisseur, sa porosité et sa tortuosité. La nature et les propriétés physico-chimiques de la couche de produits de corrosion peuvent influencer grandement sur les processus de corrosion. Le mécanisme de corrosion peut être modifié selon la nature conductrice ou non du dépôt (conducteur ionique et/ou conducteur électronique), et plusieurs auteurs s'accordent sur la conductivité électronique des sulfures de fer [6,8,58,61–65].

Shoesmith *et al.*, ont étudié la nature des sulfures de fer formés sur la surface d'un acier dans une solution saturée en H₂S à température ambiante [53]. Il ressort de cette étude que la mackinawite est formée initialement sur l'acier par une réaction à l'état solide et que la couche formée se fissure facilement. Le sulfure de fer cubique et la troilite précipitent ensuite à cause de la sursaturation locale d'ions fer et sulfures, liée à une vitesse de dissolution du fer élevée. Meyer *et al.*, ont également observé que dans une solution saturée en H₂S, une couche de mackinawite est formée premièrement, puis se convertit en pyrrhotite et en pyrite [60].

Bening *et al.*, rapportent que la mackinawite est stable pendant 4 mois en solution à température inférieure à 100°C [66]. Ces résultats sont confirmés par Wei Sun dans son travail de thèse sur la cinétique de formation du carbonate et sulfure de fer en milieu H₂S et CO₂. Elle trouve qu'en milieu H₂S, le sulfure de fer majoritaire est la mackinawite, et que deux couches de mackinawite se forment généralement sur la surface de l'acier en milieu H₂S : une couche interne dense d'épaisseur inférieure à 1 µm, et une couche externe poreuse, plus épaisse (1-10 µm), laquelle peut être mélangée à d'autres

sulfures de fer précipités [6]. Les conditions d'essais de ce travail sont assez proches des nôtres, et nous pouvons donc nous attendre à ce que la mackinawite soit le sulfure de fer majoritairement observé sur nos échantillons en absence d'oxygène.

En résumé, la couche de sulfure de fer déposée sur l'acier limite la diffusion des espèces entre la solution et la surface de l'acier, ce qui peut avoir pour conséquence de limiter la vitesse de corrosion. Cet effet protecteur du dépôt de sulfure de fer dépend de la nature du dépôt lui-même, du pH de la solution, de la saturation de solution en ions fer et sulfure, de la température et de l'écoulement de la solution. Pour des solutions de pH compris entre 4 et 6, (cas typique des solutions salines rencontrées dans l'industrie pétrolière et aussi de nos essais), la solution est presque toujours saturée en ions fer et en sulfures ; la couche de sulfure de fer déposée (la mackinawite en général) s'accroît continuellement pour de longues périodes d'exposition et induit une diminution de la vitesse de corrosion (effet protecteur). Pour un pH très acide (2 et 3) la couche de sulfure de fer préalablement formée se dissout rapidement, et il en résulte une augmentation de la vitesse de corrosion. Pour notre système d'étude nous nous attendons à avoir la mackinawite comme principal produit de corrosion.

1.2.2 Effets possibles de la présence d'O₂

La présence d'oxygène peut conduire à une modification des produits de corrosion formés à la surface du métal. En plus des sulfures de fer, il peut également se former des oxydes de fer ou d'autres sels de soufre, de fer et d'oxygène. Ning *et al.*, illustrent ce propos au moyen des diagrammes de Pourbaix du système Fe-S-H₂O avec lesquels ils montrent quelques dépôts susceptibles de se former. Quelques-uns de ces diagrammes sont présentés à la Figure 21 ci-dessous [67].

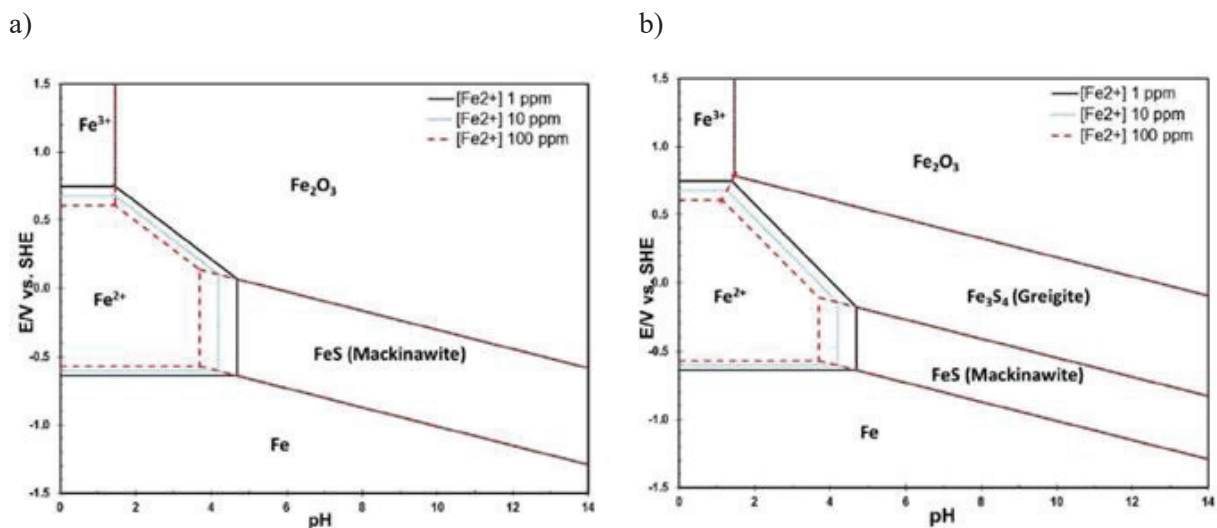


Figure 21 : Diagrammes de Pourbaix du système S-H₂O-Fe montrant la stabilité de quelques dépôts avec la concentration en ion Fe²⁺ a) tenant compte uniquement de la mackinawite b) tenant en compte de la mackinawite et de la greigite [67].

Les ions fer en solution peuvent se trouver sous 2 formes : ions ferreux (Fe^{2+}) et les ions ferriques (Fe^{3+}), ces derniers ayant une plus faible solubilité. Il est rapporté dans la littérature que dans des conditions oxydantes, les précipités de fer sont constitués en majorité d'hydroxyde ferrique. On dénombre dans la nature environ 16 différents oxydes ou oxyhydroxydes de fer, dont 9 ont déjà été détectés parmi des produits de corrosion (goethite, hématite, lepidocrocite, maghémite, hydroxyde de fer (II), hydroxyde de fer (III), akaganeite, feroxyhite, et la magnétite) [68,69].

Outre la formation des oxydes de fer, la présence de traces d'oxygène peut également induire la formation majoritaire de certains sulfures de fer. Pour illustrer ce propos, nous prendrons pour exemple les travaux de Lan *et al.*, portant sur le monitoring de la transformation de la mackinawite sur des supports polymères [70]. Ils montrent dans cette étude qu'en milieu faiblement oxydant la mackinawite peut être transformée en pyrite et greigite.

1.3 Réactions électrochimiques

L'acier peu allié demeure un matériau de choix pour plusieurs industries, et il est utilisé dans divers environnements sévères dans lesquels il peut se corroder. La corrosion en solution aqueuse est un phénomène électrochimique [30]. Le H_2S est un gaz soluble qui se conduit en milieu aqueux comme un diacide faible. Sous 1 bar de H_2S à température ambiante, la solution corrosive a un pH d'environ 4. Nous nous proposons dans cette partie de rappeler les réactions électrochimiques de la corrosion que l'on peut rencontrer dans ce type de solution, d'abord en absence de O_2 , puis en présence de O_2 .

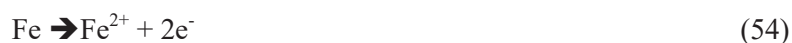
1.3.1 Espèces oxydantes contribuant à la corrosion

a) En absence d'oxygène : mise en évidence des contributions électrochimiques

En milieu acide désaéré, le fer se corrode selon l'équation générale suivante :



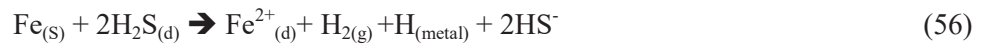
soit la dissolution du fer à l'anode :



et la réduction du H^+ et le dégagement de dihydrogène à la cathode :



En milieu H_2S , la corrosion du fer est décrite selon la réaction suivante :



où $H_{(metal)}$ désigne la part de l'hydrogène absorbé dans le métal, qui est potentiellement importante en milieu H_2S (en toute rigueur, ce $H_{(metal)}$ se rencontre aussi en milieu acide fort classique, mais elle représente généralement une part négligeable de l'hydrogène formé par la réaction cathodique). De nombreux auteurs ont étudié le mécanisme de corrosion du fer en milieu H_2S [8,46,53–55,59,67,71–81]. Deux réactions cathodiques sont généralement considérées : la réaction de réduction du H^+ issue de la dissociation de l'acide faible, et la réaction de réduction directe de H_2S . Il a été montré que la corrosion est plus marquée dans une solution d'acide faible que dans une solution d'acide fort de même pH. Cela s'explique par le fait que le pH est un bon indicateur du pouvoir oxydant pour une solution d'acide fort, ce qui n'est pas le cas pour une solution d'acide faible. Cette dernière, à même pH, contient autant d'ions H^+ que la solution précédente, mais les molécules d'acide faible non dissociées constituent une réserve supplémentaire d'ions H^+ . Remita *et al.*, ont montré cet effet tampon dans une étude de la corrosion des aciers en présence de CO_2 [82]. Plus tard Kittel *et al.*, étudiant le mécanisme de corrosion en solution aqueuse saturée en H_2S par caractérisation de la réduction du H_2S sur une électrode à disque tournant en acier inoxydable 316L, ont montré que l'effet tampon de H_2S n'est pas suffisant pour expliquer la corrosion des aciers en milieu H_2S , et qu'une réduction directe supplémentaire se produisait également [77]. Des résultats similaires ont été obtenus à la même période par l'équipe du professeur Nesic [56,67,71,83].

Dans la suite de ces travaux, Tribollet *et al.* [72], ont attribué le premier plateau sur la courbe de polarisation cathodique en milieu H_2S à la réduction du proton (55) et le second plateau (à potentiel plus cathodique) à la réduction directe de H_2S , selon la réaction suivante :



Cette interprétation est en accord avec le fait que H_2S est un accepteur d'électrons, et peut donc être réduit à la surface de l'acier [8,84]. Il a également été montré qu'il existe une forte chimisorption via l'atome de soufre, de la molécule de H_2S à la surface de l'acier, plaçant les atomes d'hydrogène assez proche de la surface du métal et permettant de réduire les protons en atomes d'hydrogène adsorbé sans une dissociation préalable [8,85,86].

b) Effets possibles de la présence de O_2

Sow *et al.*, dans une étude sur les paramètres environnementaux influençant la corrosion dans les milieux pétroliers riches en H_2S , montrent que trois paramètres sont à prendre en compte dans la corrosion des aciers en milieu H_2S : la pression partielle en H_2S , le pH et la quantité d'oxygène

dissous [52]. Dans un milieu contenant simultanément de l'oxygène et de l'H₂S plusieurs cas de figures sont envisageables :

- une réaction entre H₂S et O₂ pour former de nouvelles espèces potentiellement électro-actives ou précipitables, décrite au chapitre précédent ;
- une modification des réactions de corrosion et de formation des dépôts des produits de corrosion.

L'oxygène en effet est un oxydant puissant, capable d'accélérer la dégradation d'un métal d'autant plus que sa cinétique de réduction à la surface du métal est rapide.

De nombreuses études montrent qu'en milieu H₂S et CO₂, la corrosion des aciers est plus sévère en présence d'oxygène [7,9,22,48–52]. Toutefois les raisons précises de cette vitesse de corrosion plus importante demeurent mal comprises. Il est suggéré qu'en milieux aqueux saturés en CO₂, une pollution par l'oxygène induit une perte de la protectivité de la couche de carbonate de fer, et par conséquent une augmentation de la vitesse de corrosion [68,87,88].

La présence d'oxygène peut être la cause de la réaction supplémentaire à la cathode ((58), en plus des réactions de réduction du proton (55) et de réduction directe de H₂S (57), ce qui augmente par conséquent la valeur du courant de corrosion, et donc la vitesse de corrosion.



Plusieurs chercheurs ont en effet indiqué que des traces d'oxygène sont suffisantes pour avoir un effet très néfaste sur la corrosion H₂S/CO₂, et ce même en présence d'inhibiteurs de corrosion. Il a d'ailleurs été rapporté que la plupart des inhibiteurs de corrosion perdent leurs efficacités en présence de O₂ [89].

Y. Song *et al.*, rapportent dans une étude portant sur les effets de l'oxygène sur la corrosion des aciers en milieu H₂S, que les produits de la réaction H₂S-O₂ (thiosulfate, sulfite, soufre élémentaire...) de par leurs contributions électrochimiques, seraient responsables de la corrosion sévère en milieu H₂S en présence de O₂ [9]. Il est également montré dans cette étude qu'en présence de H₂S et de O₂, le pH de la solution évolue vers des valeurs de pH plus acide, ce qui pourrait être l'une des raisons de la corrosion plus marquée. De même Choudhary *et al.*, dans une revue bibliographique sur le rôle du thiosulfate sur la corrosion des aciers, soutiennent que la présence de thiosulfates serait la cause de corrosion localisée grave [22].

Au contraire, Crolet *et al.*, pensent plutôt que le thiosulfate en lui-même n'est pas responsable de l'augmentation de la corrosion, mais qu'elle serait due à une génération locale de H₂S par réduction cathodique de thiosulfate ou de sulfite à la surface de l'acier [7].

Ainsi, une meilleure compréhension du mécanisme de corrosion des aciers dans un milieu contenant simultanément O₂ et H₂S permettrait de clarifier ces théories qui semblent contradictoires.

1.3.2 Identification des mécanismes réactionnels par impédance

Plusieurs auteurs se sont intéressés au mécanisme de la corrosion du fer en milieu H₂S [8,90–94]. Shoesmith *et al.*, ont ainsi proposé le mécanisme de corrosion du fer en milieu H₂S suivant [53] :



L'écriture (ad) en indice désigne une espèce ionique ou neutre adsorbée à la surface de l'acier, (s) désigne une espèce à l'état solide et (d) une espèce dissoute.

Ce mécanisme est peu probable, puisque après que l'HS⁻ soit adsorbé, deux électrons sont relâchés simultanément. Ma *et al.*, ont proposé un mécanisme de dissolution du fer assez proche de celui proposé par Bockris *et al.*, mais dans un environnement contenant du H₂S [95,96]:



La réaction (63) peut évoluer vers la formation du sulfure de fer solide selon la réaction suivante en fonction de la concentration en proton, du pH, et de la solubilité du sulfure de fer [8].



Les mêmes auteurs ont également proposé un mécanisme avec un seul intermédiaire adsorbé (FeSH_(ad)), le complexe (FeSH⁺) de la réaction (63) passant directement en solution.

En combinant toutes ces équations nous obtenons le bilan de réaction à l'anode suivant :



Cette dernière équation peut être considérée comme la réaction de formation directe du sulfure de fer à la surface de l'acier.

L'impédance électrochimique est la méthode de choix utilisée par ces différents auteurs pour l'étude du mécanisme de la corrosion du fer en milieu H₂S. Toutefois, comparée au milieu CO₂, les mesures d'impédance électrochimique dans les environnements H₂S semblent plus complexes, et la forme des diagrammes d'impédance varie beaucoup d'une étude à l'autre.

Ma *et al.*, ont publié plusieurs articles sur le fer pur exposé aux solutions de H_2SO_4 / Na_2SO_4 avec du H_2S dissous introduit sous forme de Na_2S [97,98]. Dans ces études, la gamme de pH varie de 0,7 à 3,5 et la concentration de H_2S dissous était de 0,4 mmol/L, correspondant à l'équilibre avec H_2S gazeux à une pression partielle de 4 mbar. Les diagrammes d'impédance électrochimique, en représentation de Nyquist (-Partie imaginaire de l'impédance (Z_{im}) vs partie réelle de l'impédance (Z_{real})), mesurés au potentiel de corrosion montrent deux boucles capacitatives, et ont été interprétés avec le circuit électrique équivalent montré sur la Figure 22.a. Ce circuit correspond à une réaction anodique de dissolution du fer avec une première étape de transfert de charge de l'électron où le fer passe par un état adsorbé, suivi par une seconde étape où l'espèce adsorbée est réduite avant de passer en solution [99].

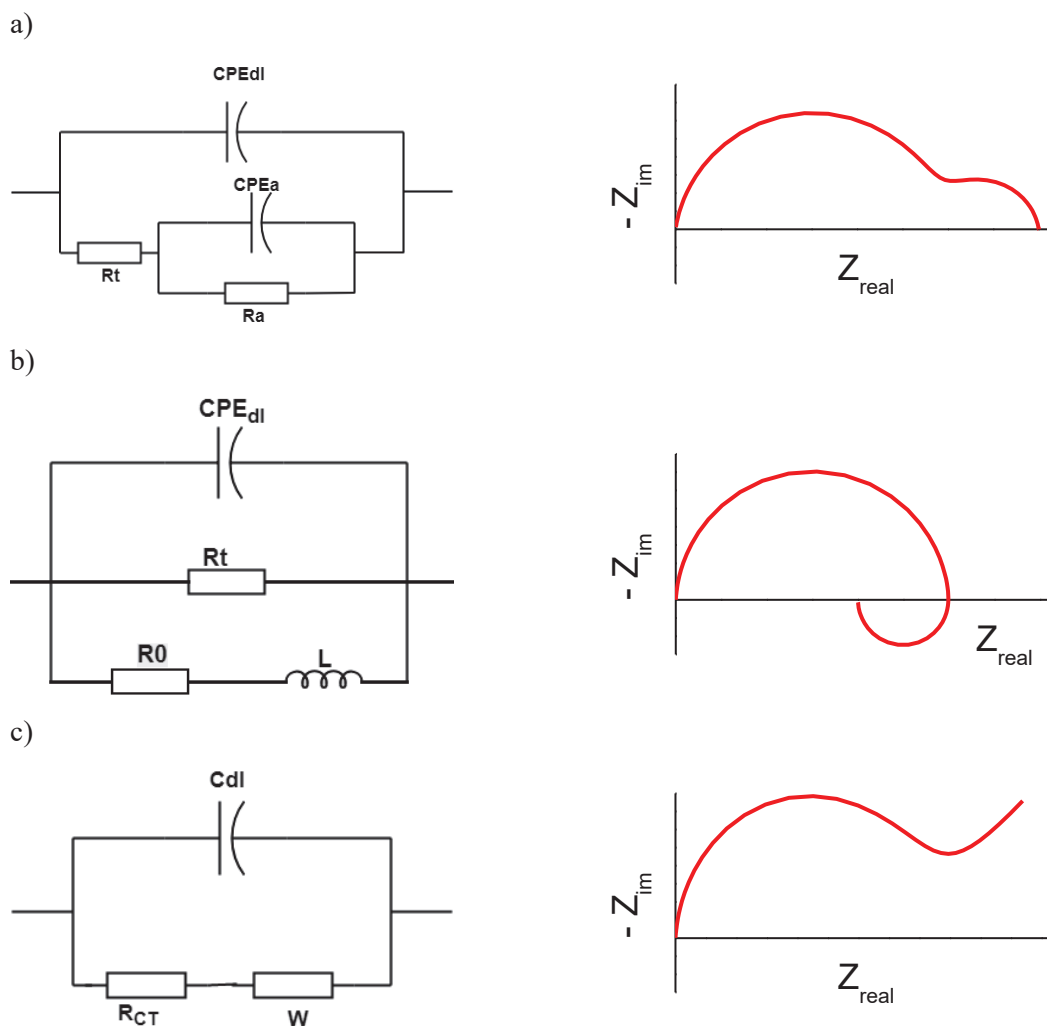


Figure 22 : Circuits électriques équivalents et allures de diagrammes d'impédance correspondantes, utilisés dans la littérature pour la description de la corrosion du fer en milieu H_2S [96,100,101]. Par souci de simplicité, la résistance de l'électrolyte est supprimée dans ces circuits.

Dans ce circuit de la Figure 22.a , CPE_{dl} et R_t sont respectivement attribués à l'élément de phase constant de la capacité de double couche et à la résistance de transfert de charge, correspondant à la boucle capacitive haute fréquence (HF). CPE_a et R_a sont associés à la relaxation des espèces adsorbées, qui est supposée se produire plus lentement et correspond à l'arc basse fréquence (BF). Ces auteurs ont également mesuré des diagrammes d'impédance à différents potentiels anodiques afin de favoriser la réaction anodique par rapport à la contribution cathodique [97,98]. Aux valeurs de potentiels plus anodiques, une boucle inductive apparaît à basse fréquence. Cela a conduit les auteurs à utiliser un autre circuit électrique équivalent, dans le but de représenter la dissolution anodique du fer (Figure 22.b). Bien qu'ils semblent tout à fait différents, on peut montrer que les deux circuits des Figure 22.a et b correspondent à une expression analytique similaire de l'impédance faradique Z_F de dissolution anodique impliquant un intermédiaire adsorbé [102] :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{R_t} + \frac{(K_X \exp(b_X \bar{V}) - K_M \exp(b_M \bar{V}))(R_{t,M}^{-1} - R_{t,X}^{-1})}{\Gamma F j \omega + (K_X \exp(b_X \bar{V}) + K_M \exp(b_M \bar{V}))} \quad (67)$$

où :

$$\frac{1}{R_t} = \frac{1}{R_{t,M}} + \frac{1}{R_{t,X}} \quad (68)$$

et avec X qui représente l'intermédiaire adsorbé, et M le métal.

Cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{R_t} + \frac{A}{j\omega + B} \quad (69)$$

La nature de la réponse basse fréquence dépend du signe que prend le paramètre A (inductif pour $A > 0$, et capacitif pour $A < 0$). Pour un tel système donc, et en fonction du recouvrement de surface et des valeurs de paramètres constants, la contribution à basse fréquence peut soit correspondre à une boucle capacitive (Figure 22.a), ou à une boucle inductive (Figure 22.b).

Le même circuit équivalent de la Figure 22.a, a été utilisé par Veloz *et al.*, pour décrire les résultats expérimentaux sur un acier doux exposé à une solution saline (30 g/L de NaCl) tamponnée à pH 3,5 par de l'acétate de sodium et de l'acide acétique, et saturée par 1 bar de H_2S dissous (0,1 mol/L) [103]. Les tests ont été effectués pour des temps d'exposition courts (quelques heures d'immersion), après lesquels aucune couche de sulfure de fer ou tout autre couche de produit de corrosion n'a été détectée par analyse DRX.

Une dernière étude a utilisé le même circuit équivalent (Figure 22.a) pour l'interprétation des données d'impédance en milieu H_2S [104]. Similairement aux études de Ma *et al.*, des solutions d'essai ont été

préparées avec du H_2SO_4 , du Na_2SO_4 et du H_2S introduit sous forme de Na_2S . Cependant, la température a été élevée à 90°C , alors que toutes les études précédentes ont été menées à température ambiante. Les diagrammes d'impédance obtenus en présence de H_2S au potentiel de corrosion sont constitués de deux boucles capacitives. Les valeurs de R_t et C_{dl} ont été extraites par ajustement de paramètres avec le circuit équivalent de la Figure 22.a. Les valeurs de la capacité de double couche présentées dans cet article sont de l'ordre du mF/cm^2 , ce qui est beaucoup plus élevé que les valeurs théoriques attendues pour la capacité de la double couche, de l'ordre de dix à quelques centaines de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [104,105]. Les raisons de ces valeurs élevées n'ont pas été commentées.

Des allures différentes de résultats d'impédance ont été obtenues par Arzola *et al.* [100]. Ils ont effectué des essais dans des solutions de NaCl à 30 g/L avec diverses concentrations de H_2S allant de 100 ppm à 2550 ppm en masse (c'est-à-dire correspondant à l'équilibre avec H_2S gazeux à des pressions partielles comprises entre 30 mbar à 700 mbar). Le pH des solutions d'essai variait de 5,3 (pour 100 ppm de H_2S) à 4,1 (2550 ppm de H_2S). Les mesures ont été effectuées immédiatement après l'immersion et répétées après 24 heures d'exposition. Les diagrammes d'impédance semblent différents de ceux obtenus par les auteurs précédents. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à haute fréquence interprétée par la résistance de transfert de charge en parallèle à la capacité double couche, suivie d'une portion linéaire inclinée à 45° à basse fréquence, (Figure 22.c). Malheureusement, les valeurs de capacité n'ont pas été rapportées dans l'article, et comme aucune information de fréquence n'a été donnée dans les diagrammes de Nyquist, il est également impossible d'évaluer ces valeurs à partir de la fréquence au maximum de la partie imaginaire de l'impédance. La contribution basse fréquence (droite de 45°) n'a pas été analysée en détail dans l'article. Il est simplement indiqué que cela pourrait correspondre à une diffusion à travers le film de sulfure de fer formé à la surface du métal.

En résumé, deux allures des diagrammes d'impédance sont présentées dans la littérature sur la corrosion des aciers faiblement alliés en milieu H_2S . Le premier type de résultats montre un comportement HF dominé par une résistance de transfert de charge anodique et la capacité de double couche, tandis que les caractéristiques en basse fréquence correspondent à la relaxation des espèces adsorbées (Figure 22.a et b). Ce type de résultat a été obtenu pour des temps d'immersion courts, périodes pendant lesquelles aucune précipitation à la surface du métal n'a été observée après les essais. En effet, ces tests ont été réalisés à pH faible ou en présence d'acétate, ce qui retarde la précipitation du sulfure de fer. Dans ce cas, la réponse d'impédance est principalement dominée par des réactions anodiques.

Le second type de résultat montre un comportement différent, avec un portion linéaire inclinée à 45° à basse fréquence, interprétée comme une limitation diffusionnelle (Figure 22.c). Dans ce cas, la présence d'une couche de sulfure de fer a été observée. De plus, les mesures d'impédance ont été effectuées à un temps d'immersion court puis répétées après 24 heures, et une augmentation

significative de la boucle haute fréquence (interprété comme R_1) a été observée, et a été associée à une diminution de la vitesse de corrosion.

1.4 Conclusion intermédiaire

La corrosion des aciers en milieu H_2S est de nos jours plutôt bien connue et maîtrisée. Elle est abordée généralement selon deux aspects : les dépôts de corrosion et les réactions électrochimiques. Sur l'aspect dépôts de corrosion, les sulfures de fer présentent une très grande variété, mais la mackinawite est dominante pour des temps relativement courts qui nous intéressent dans ce travail de thèse. Les nombreuses possibilités de formation de divers d'oxydes de fer peuvent interférer et modifier les interactions dépôts-réactions de corrosion.

Concernant l'aspect des réactions électrochimiques, on note une contribution assez complexe de H_2S qui sert à la fois de réservoir de protons (acide faible) et d'espèce directement réductible. La présence éventuelle de O_2 ajoute une réaction cathodique potentielle supplémentaire (réduction de O_2), ainsi que des contributions éventuelles de produits de la réaction H_2S-O_2 (sulfate sulfite, thiosulfate...). Différents circuits électriques équivalents ont été proposés dans la littérature pour l'analyse des spectres SIE acquis en milieu H_2S . La réaction anodique semble comprendre une étape intermédiaire impliquant des espèces adsorbées. Une limitation diffusionnelle pourrait apparaître lorsque le dépôt de sulfure de fer se forme.

2 Etude expérimentale

2.1 Montages et protocoles expérimentaux

2.1.1 Solutions d'essais et matériaux

La plupart des essais ont été réalisés dans une solution à 35 g/L de NaCl, désignée comme « solution-modèle » dans la suite de ce rapport. Différentes teneurs en H₂S correspondant à la saturation sous différentes pressions partielles de H₂S gazeux (entre 1 bar et 1 mbar) ont été utilisées, sans (milieu modèle simple) ou avec une pollution continue par l'oxygène à une pression partielle de 13 mbar (environ 500 ppb en masse d'oxygène dissous à l'équilibre). Quelques essais comparatifs ont également été effectués dans une solution standardisée NACE A (5% NaCl, et 0,5% acide acétique), plus représentative des tests de qualification des aciers pétroliers. Dans la suite du rapport, les différentes conditions d'essais seront désignées par la pression partielle de H₂S du test de référence sans O₂.

Avant de procéder aux essais, les solutions sont désaérées dans une cellule spécifique, dans laquelle la solution est soumise à un bullage à l'argon pendant 3 h minimum, puis saturée par le gaz d'essai pendant 2 h minimum. Une fois la solution saturée en gaz d'essai, elle est transférée dans la cellule d'essai préalablement soumise à un balayage d'argon, en prenant soin d'éviter tout contact avec l'air lors du transfert. Une sonde à oxygène (Orbisphère HACH 410) est utilisée pour mesurer la teneur en oxygène dans la cellule, et une sonde de pH, pour la valeur de pH de la solution. Un bullage continu en gaz d'essai à un débit total de 20 mL/min est maintenu dans la cellule tout au long de l'essai.

Concernant les matériaux d'essai, le fer pur dont la composition chimique est fournie dans le Tableau 8, représente le matériau principal. Il est choisi pour son caractère modèle. Les membranes de fer pur ont été recuites sous vide à 900°C pendant 30 minutes.

Des essais électrochimiques ont été également réalisés sur des électrodes à disque tournant en acier inoxydable 316L et en acier au carbone AISI 1020.

Tableau 8 : Composition chimique du fer pur (Armco) utilisé pour l'étude (ppm massique).

Al	Cr	Cu	Mn	Ni	Si	Ti	C	P	S	Fe
107	133	55	240	159	100	5	18	60	48	Bal

2.1.2 Montages expérimentaux

Pour ce travail expérimental, nous avons utilisé plusieurs techniques d'études de la corrosion :

- L'électrode à disque tournant, pour la caractérisation des réactions cathodiques influencées par le transport de matière,

- L'exposition de coupons métalliques pour des mesures de perte de masse et des analyses de surface,
- La spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'étude des mécanismes de corrosion sur des durées d'immersion de quelques semaines.

a) Dispositif d'électrode à disque tournant et protocole

Le montage expérimental utilisé pour les mesures par électrode à disque tournant est illustré en Figure 23.

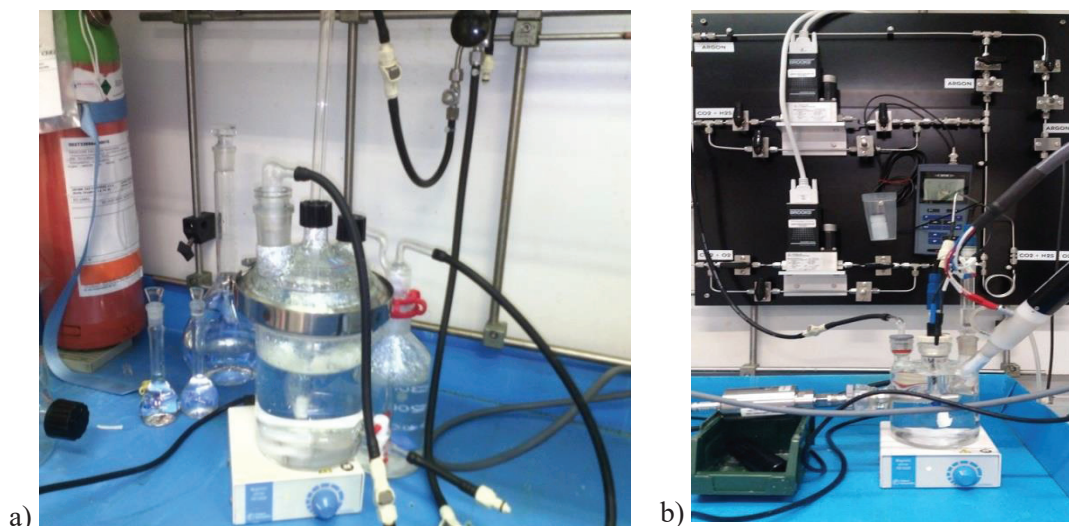


Figure 23 : Montage expérimental : a) cellule de désaération ; b) cellule électrochimique de mesure.

Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante ($24 \pm 1^\circ\text{C}$). Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un dispositif classique à trois électrodes : une électrode de référence Ag/AgCl (en KCl saturé) dont $E = 0,197 \text{ V vs ESH}$ (électrode standard à l'hydrogène), une contre-électrode en platine et un disque d'acier de surface $0,21 \text{ cm}^2$ comme électrode de travail. Cette électrode de travail est une électrode à disque tournant (EDT), de vitesse de rotation Ω réglable, ce qui permet de contrôler la vitesse de convection des espèces électro-actives vers l'électrode. Nous avons utilisé pour les mesures électrochimiques un potentiostat Bio-Logic VMP2 piloté par le logiciel EC-Lab. Les courbes de polarisation cathodiques stationnaires ont été mesurées à une vitesse de balayage en potentiel de 10 mV/min , dans une gamme de potentiel comprise entre $-0,2$ et $-1,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ soit entre 0 et -1 V vs ESH .

b) Dispositif cellule de perméation type Devanathan-Starchuski et protocole

Le principal objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'impact d'une pollution par l'oxygène sur la fragilisation par l'hydrogène en milieu H_2S . La perméation à l'hydrogène est ainsi utilisée comme méthode expérimentale centrale de la thèse.

Le montage expérimental consiste donc en un dispositif de Devanathan-Stachurski présenté à la Figure 24 [106]. Il est composé de deux cellules jumelles séparées par une membrane métallique. Les cellules sont équipées d'une double enveloppe afin de maintenir la température à $24 \pm 2^\circ \text{C}$ et les essais sont effectués à pression atmosphérique. Ce dispositif est utilisé pour les expositions de coupons de corrosion, et pour des mesures d'impédance électrochimiques.

Pendant toute la durée des tests, la membrane est exposée d'un côté à l'environnement corrosif sous bullage du gaz d'essai, et des mesures de SIE sont réalisées périodiquement sur cette face. L'autre face de la membrane est exposée à une solution decimolaire d'hydroxyde de sodium sous bullage d'argon, et également soumise à une mesure électrochimique de perméation d'hydrogène. Les détails sur la procédure de mesure de perméation d'hydrogène seront explicités au chapitre 4.

Les mesures de SIE sont réalisées en utilisant la membrane comme électrode de travail, une électrode de référence en Ag/AgCl et une grille de platine comme contre-électrode. Une perturbation de $\pm 10 \text{ mV}$ autour du potentiel de corrosion est appliquée avec une gamme de fréquence de 10 kHz à 1 mHz . Chaque mesure de SIE est précédée d'une mesure de potentiel de circuit ouvert (OCP) d'environ 2 heures. Les mesures de OCP et de SIE sont ensuite répétées pendant 3 à 4 semaines. Des précautions spécifiques présentées en annexe, sont prises pour éviter les interférences entre les mesures électrochimiques effectuées simultanément des deux côtés de la membrane [5].

En plus de la membrane de perméation, des coupons de corrosion en fer pur ($0,9 \text{ cm} \times 0,9 \text{ cm} \times 0,05 \text{ cm}$) ont également été introduits dans la cellule de chargement. Ces coupons sont utilisés pour l'évaluation de la vitesse de corrosion par perte de masse, ainsi que pour l'analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX). La surface totale des échantillons de fer exposés dans la cellule de chargement est d'environ 23 cm^2 , tandis que le volume de la solution d'essai est d'environ $0,6 \text{ L}$.

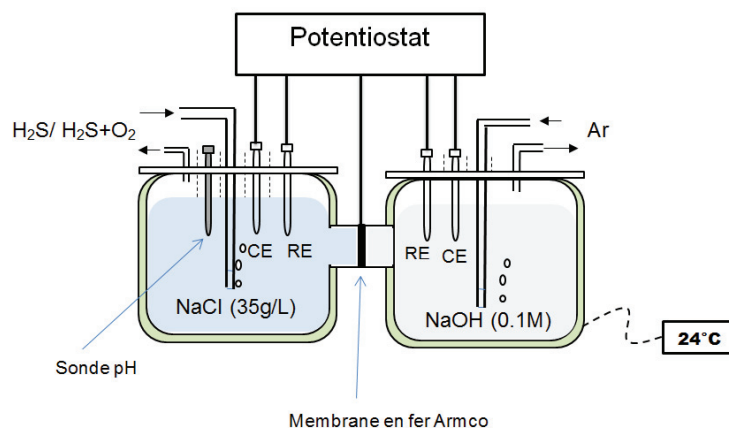


Figure 24 : Schéma du montage expérimental (cellule type Devanathan et Stachurski).

2.2 Etude préliminaire des réactions cathodiques sur électrode à disque tournant

2.2.1 Etude sur l'acier inoxydable 316L

Comme il est montré précédemment dans l'analyse de la littérature l'étude des réactions cathodiques sur électrode à disque tournant en milieu H_2S indique qu'il y a une réduction directe de H_2S en plus de la réaction de réduction du proton [46,72,73]. Dans une certaine gamme de pH et de teneur en H_2S , on peut donc observer deux vagues de réduction avec leurs plateaux de limitation diffusionnelle sur des courbes I-E. Nous avons donc choisi de faire des mesures dans ce domaine de pH et de pression partielle en H_2S , afin d'étudier la contribution de l'oxygène aux réactions cathodiques. Les mesures de courbes courant-potentiel I-E dans une solution-modèle à pH compris entre 4 et 5, sous bullage de H_2S à 9 mbar et avec environ 10 mbar de O_2 sont présentées à la Figure 25. Nous avons également fait des comparaisons avec les résultats de mesure de courbe I-E dans des solutions d'acide fort (H_2SO_4) aux mêmes pH, avec et sans O_2 , afin de bien mettre en évidence les différentes contributions (proton, H_2S et oxygène). On peut voir apparaître clairement 4 vagues de réduction successives, associées à l'oxygène, au proton, à l' H_2S , et enfin à l'eau aux potentiels les plus négatifs.

Il semble aussi au regard de la Figure 26 qu'en présence d'oxygène, la densité de courant de plateau lié à la réduction directe de H_2S baisse légèrement. Ce résultat pourrait être interprété par une diminution de la teneur en H_2S via une réaction avec l'oxygène diminuant de ce fait l'intensité du courant de diffusion.

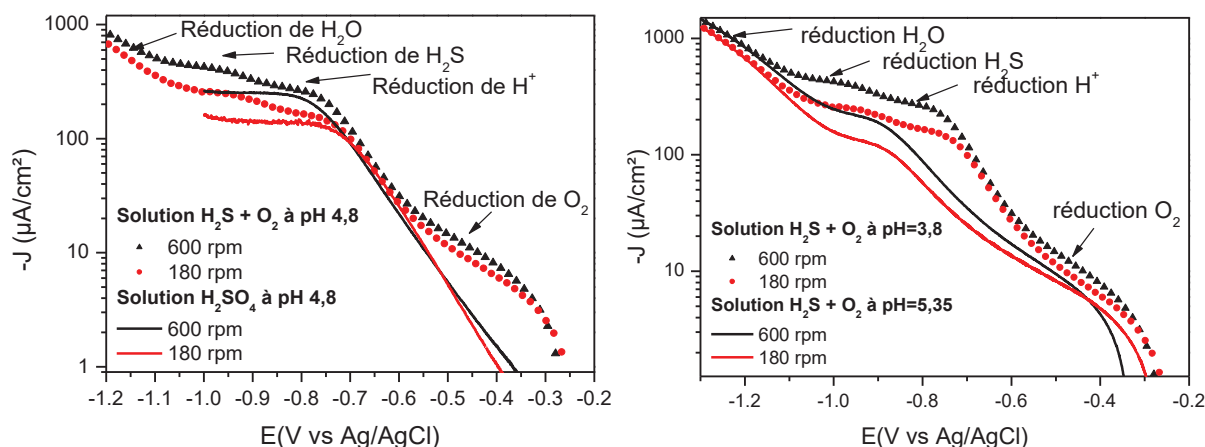


Figure 25 : Courbes de polarisation cathodiques tracées sur EDT 316L sous 9 mbar H_2S en présence de O_2 à pH= 3,8 ; 4,8 et 5,35.

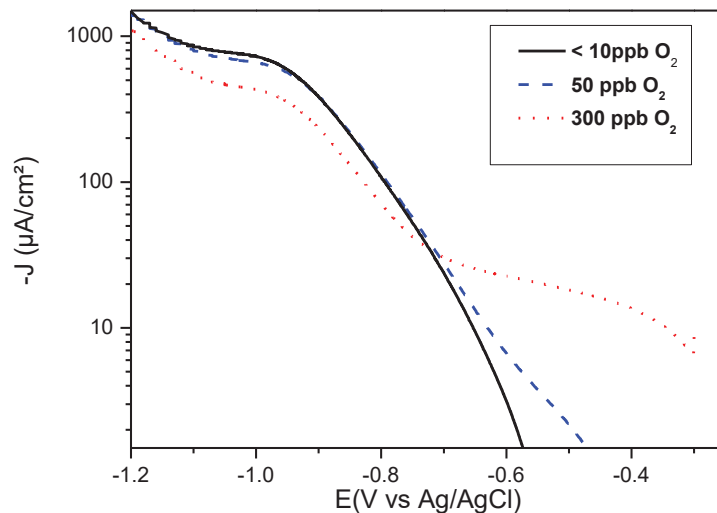


Figure 26 : Effet de l'oxygène sur le plateau de courant de réduction de H_2S sur acier inoxydable 316L, à $pH = 5$ et $\Omega = 1200$ rpm.

2.2.2 Etude sur l'acier peu allié (acier 1020)

Les mêmes mesures que celles réalisées sur l'acier inoxydable 316L ont été effectuées sur l'acier au carbone (acier AISI 1020). Comme montré sur la Figure 27, en présence de O_2 , le plateau de courant de réduction de H_2S baisse légèrement comme sur l'acier inoxydable 316L mais la vague de réduction de l'oxygène n'est pas visible. En effet au potentiel de corrosion de l'acier au carbone 1020 (environ -700 mV vs Ag/AgCl soit -503 mV vs ESH), le courant cathodique est dominé par la réduction de H_2S (domaine cinétique), qui masque donc la contribution de l'oxygène, qui à cette valeur de potentiel est limitée par la diffusion.

Le plateau de réduction de H_2S est similaire sur l'acier 1020 et sur l'acier inoxydable 316L (Figure 28). Au potentiel de corrosion, on peut donc prédire que les réactions cathodiques suivantes vont se produire pour l'acier peu allié :

- une contribution de la réduction de l'oxygène sous contrôle diffusionnel ;
- une contribution de la réduction du proton (également sous contrôle diffusionnel pour tout pH supérieur à environ 4) ;
- une contribution de réduction directe du H_2S , sans doute sous contrôle de transfert de charge (du moins pour une pression partielle en H_2S supérieure ou égale à environ 9 mbar).

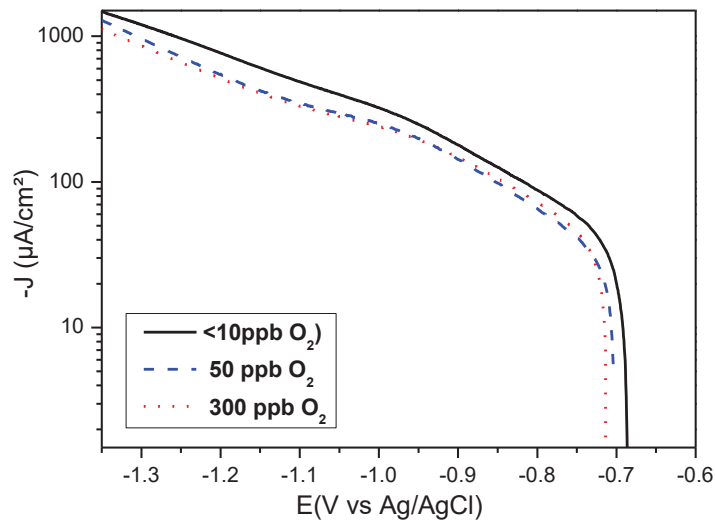


Figure 27 : Effet de l'oxygène sur la courbe I-E cathodique de l'EDT en acier 1020 sous 9 mbar de H_2S et de teneur variable en oxygène à $pH = 5$ et $\Omega = 180$ rpm.

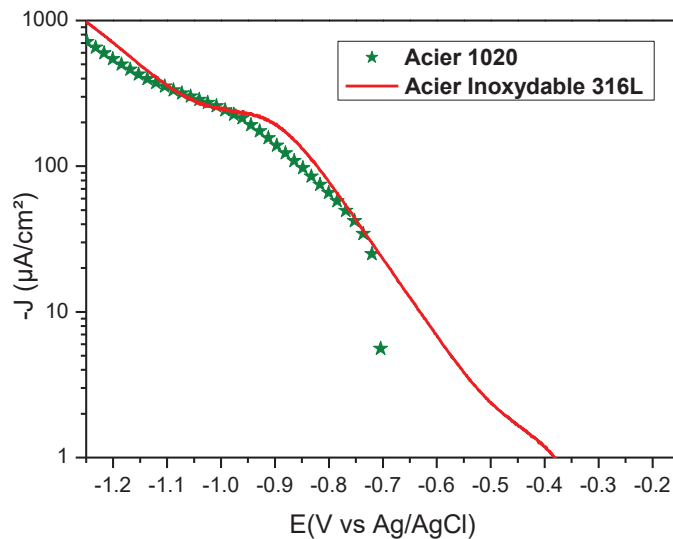


Figure 28 : Courbes I-E cathodiques des aciers 1020 et 316L sous 9mbar de H_2S et 50ppb de O_2 à $pH = 5$ et $\Omega = 180$ rpm.

Toutes ces mesures ont été réalisées sur des temps courts (quelques heures). Elles sont donc représentatives de surface de métal pas ou peu affectée par la formation de dépôts ; les solutions d'essais contiennent par ailleurs peu de fer dissous et peu de produits de la réaction H_2S-O_2 . Pour la suite de l'étude les essais sont réalisés pour des durées plus longues (3 à 4 semaines) dans les conditions de convection naturelle. La contribution de l'oxygène, sous limitation par le transport de masse, sera donc sensiblement réduite par rapport aux mesures sur EDT.

Pour une condition stagnante, la contribution de l'oxygène J_{O_2} à la densité de courant de corrosion peut être calculée par la relation suivante :

$$J_{O_2} = -nF \frac{D_{O_2} C_{O_2}}{\delta} \quad (70)$$

avec J_{O_2} la contribution de l'oxygène à la densité courant de corrosion, $n = 4$ le nombre d'électrons échangés pour la réduction de l'oxygène, $F = 96485$ C/mol la constante de Faraday, $D_{O_2} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ cm²/s le coefficient de diffusion de l'oxygène en solution aqueuse à 25°C, $C_{O_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L la concentration en oxygène dissous, correspondant à une pression partielle de 13 mbar et $\delta = 300$ à 500 µm l'épaisseur approximative de la couche de diffusion en convection naturelle [107]. La contribution de l'oxygène J_{O_2} à la densité de courant de corrosion est donc comprise entre environ 3 et 5 µA/cm².

2.2.3 Conclusion intermédiaire

Ces premiers tests préliminaires réalisés sous 9 mbar de H₂S montrent que l'oxygène peut contribuer aux mécanismes électrochimiques de corrosion du fer en milieu H₂S. On note l'apparition sur les courbes de polarisation cathodiques effectuées sur l'acier inoxydable 316L d'une vague supplémentaire attribuée à la réduction de l'oxygène. Toutefois, cette vague de réduction de l'oxygène en milieu H₂S n'est pas visible sur un échantillon de fer pur ou sur un acier au carbone (AISI 1020), car les potentiels de corrosion de ces derniers se trouvent à des valeurs de potentiel plus négatives. Le courant de plateau caractéristique de la réduction directe de H₂S baisse légèrement en présence de O₂. Ceci pourrait être la conséquence d'une consommation partielle de H₂S par réaction avec l'oxygène.

2.3 **Étude de la corrosion du fer par perte de masse et analyse des dépôts de corrosion**

2.3.1 Impact de O₂ sur la vitesse et sur les dépôts de corrosion du fer sous 1 bar de H₂S

a) Essais en solution modèle 35 g/L NaCl

Quatre séries d'essais identiques ont été effectuées en parallèle, avec et sans oxygène dans la solution modèle (NaCl 35 g/L), sous 1 bar de H₂S pendant une durée d'environ 3 à 4 semaines. A titre de comparaison, un test a été réalisé dans la solution standardisée NACE A, dont les résultats détaillés seront présentés plus loin. Pour ces essais, des mesures de pertes de masse et des analyses de surface des coupons de fer ont été effectuées. La Figure 29 présente les vitesses de corrosion obtenues par perte de masse pour ces différents essais.

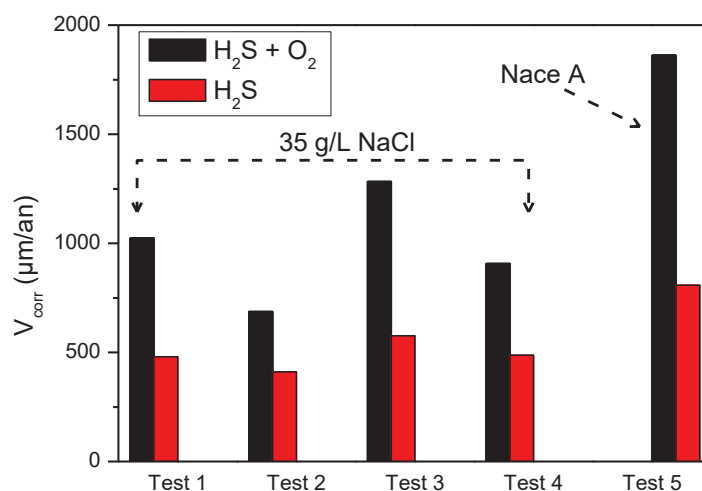


Figure 29 : Vitesses de corrosion du fer sous 1 bar de H_2S dans la solution-modèle (avec et sans O_2) et dans la solution NACE A.

Comme attendu, une pollution par l'oxygène induit une augmentation de la vitesse de corrosion par un facteur d'environ 2, par rapport aux essais effectués en absence de O_2 . Cette augmentation de la vitesse de corrosion peut être associée à la décroissance continue du pH de la solution d'essai (figure 12 du chapitre 2) sous traitement simultané de H_2S et O_2 , à cause des réactions entre H_2S et O_2 dissous. Il est également possible que l'oxygène dissous, le thiosulfate ou toute autre espèce soufre-oxygène instable formée en solution, contribuent directement à la densité de courant cathodique et par conséquent augmentent la vitesse de corrosion. Les courbes I-E sur EDT présentées au paragraphe précédent, montrent une contribution de l'oxygène au courant cathodique de quelques $\mu A/cm^2$, très inférieur à environ $45 \mu A/cm^2$ (soit $0,5 mm/an$) correspondant à l'augmentation de la vitesse de corrosion observée en présence de O_2 , ce qui suggère que l'augmentation de la vitesse de corrosion observée ne peut pas s'expliquer uniquement par la réduction de O_2 . Par ailleurs, Kuo *et al.*, ont montré que la présence des ions thiosulfates en milieu chloruré augmentait de façon significative la vitesse de corrosion des aciers [108].

L'analyse de surface des coupons de corrosion de fer corrodés a également été effectuée. Les résultats d'analyses DRX sont présentés sur la Figure 30.

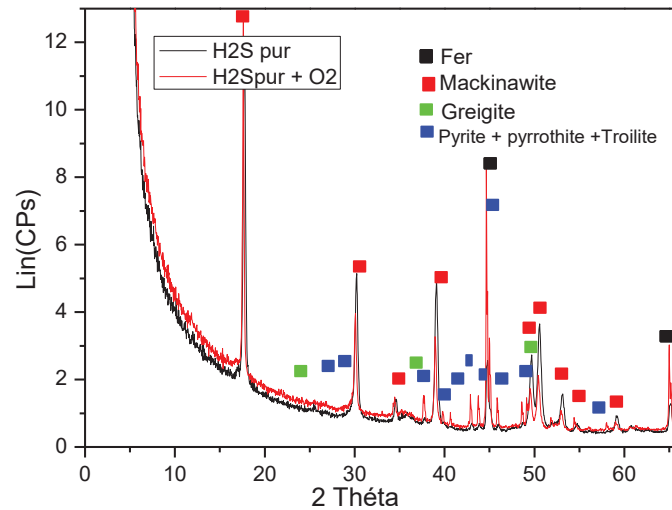


Figure 30 : Spectres DRX des dépôts de corrosion formés sur le fer sous 1 bar de H_2S dans la solution modèle.

Elle montre que dans les deux conditions d'essai (avec et sans O_2), la mackinawite (FeS) de structure tétragonale, est le sulfure de fer dominant, avec aussi des traces de greigite (Fe_3S_4), de structure cubique. Toutefois, les raies de sulfures de fer sont plus intenses pour les essais en absence de O_2 . Aucun oxyde ou hydroxyde de fer n'a été détecté par DRX, pour les essais en présence de O_2 ; la limite de détection de la DRX ne serait peut être pas suffisante pour détecter les traces d'oxydes qui pourraient être présents. Par contre, en plus des raies de mackinawite et de greigite détectées en absence de O_2 , des raies correspondant à un mélange de pyrite, de pyrrhotite et de troilite sont observées systématiquement sur les spectres DRX des essais en présence de O_2 . Les observations au MEB permettent également de mettre en évidence des différences entre les dépôts de corrosion formés en absence et en présence de O_2 . Les observations MEB ont été effectuées sur la surface des coupons de fer corrodés ainsi que sur la coupe transversale polie comme le montre la Figure 31.

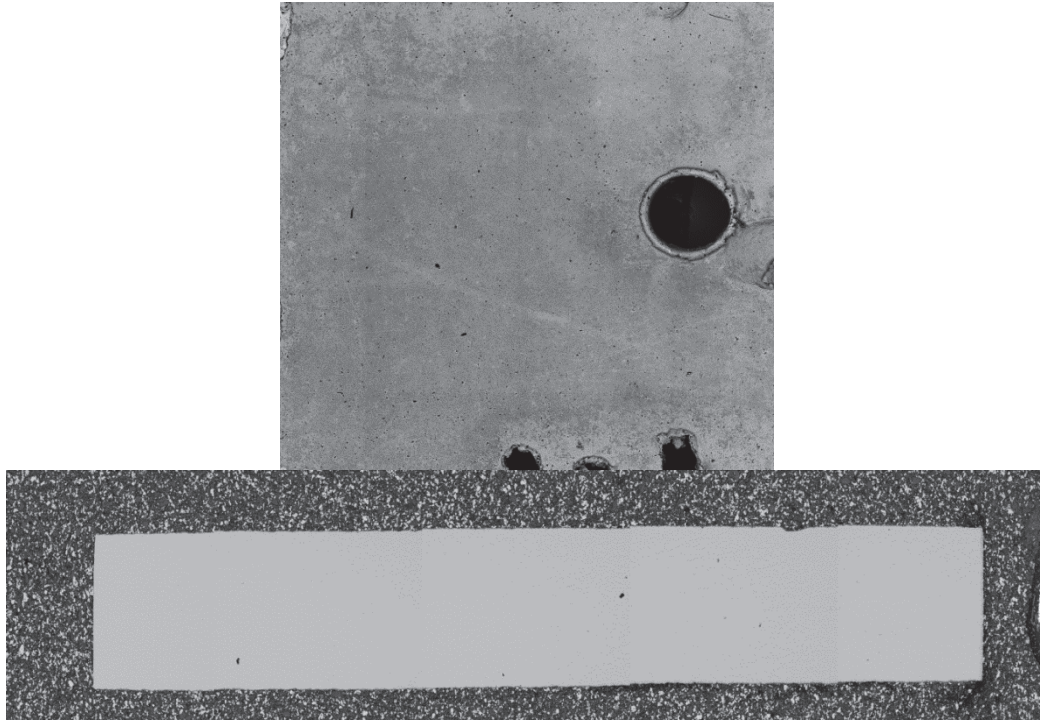


Figure 31 : Vue d'ensemble (surface corrodée (a)) et coupe transversale (b)) d'un coupon métallique analysé.

On observe pour les deux conditions d'essais (avec et sans oxygène), une corrosion présente sur l'ensemble du coupon (Figure 32). Pour l'essai en présence de O_2 , nous avons l'impression d'avoir plus de dépôts avec une morphologie moins homogène.

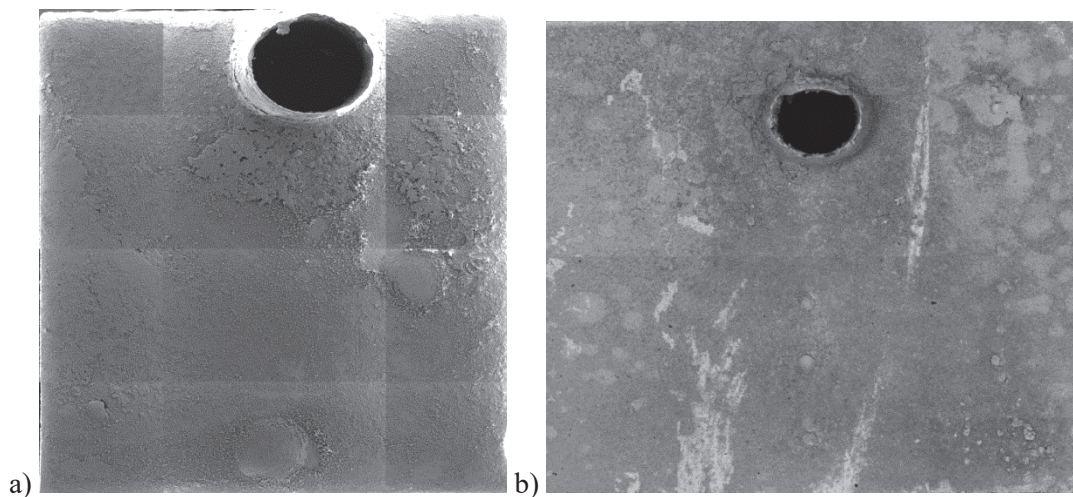


Figure 32 : Observation générale de la surface des coupons de fer corrodés a) en absence de O_2 b) en présence de O_2

Le dépôt de corrosion est poreux et peu adhérent dans les deux conditions d'essai, ce qui se traduit par la présence de délaminations sur la surface des coupons.

En absence de O_2 , l'observation sur section polie de la couche de produits de corrosion montre des épaisseurs variant de quelques micromètres à plus de $50\ \mu\text{m}$ avec des décohésions possiblement dues à la préparation de l'échantillon. Certaines zones présentent des excroissances (Figure 33) entourées par des fissures (Figure 34). Ces excroissances correspondent à un cloquage de type HIC (hydrogen induced cracking), parfois débouchant à la surface du coupon (Figure 34).

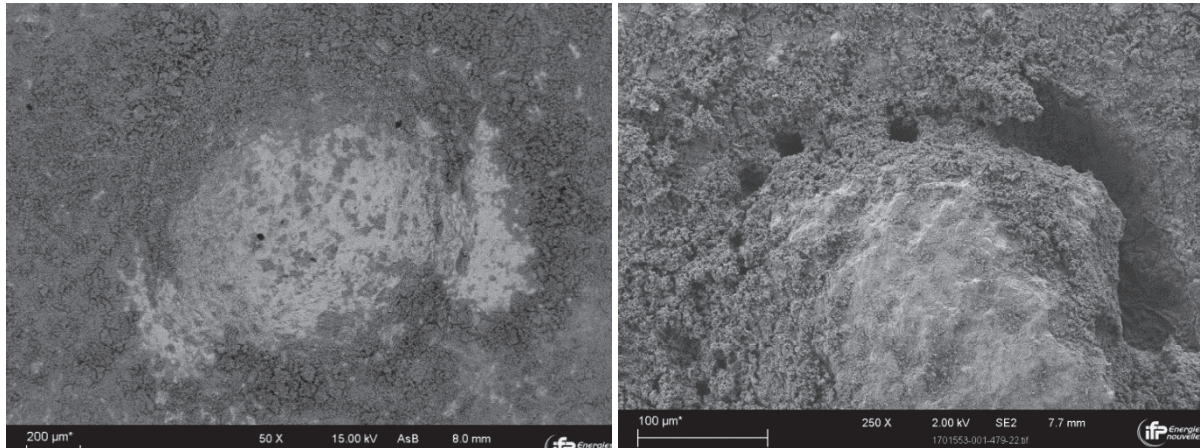


Figure 33 : Excroissance observée sur la surface du coupon de fer dans l'essai sans O_2

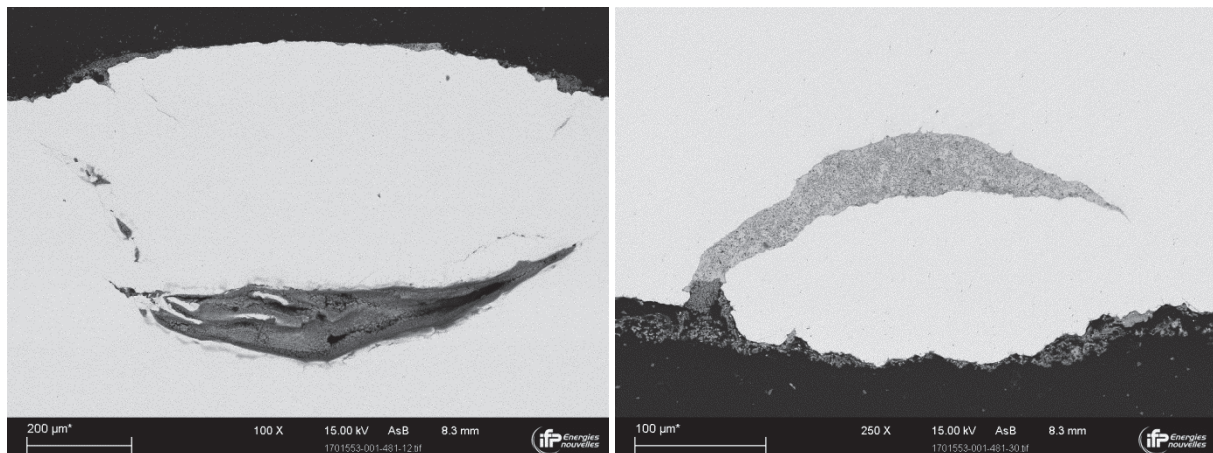


Figure 34 : Section polie autour des excroissance pour l'essai sous 1 bar de H_2S sans O_2

La couche de produits corrosion sur le coupon de l'essai en absence de O_2 est majoritairement composée d'une phase principale, composée de Fe et de S, qui se présente sous la forme d'un empilement de plaquettes rectangulaires bien définies, dont la taille s'étend de quelques centaines de nm à $2\ \mu\text{m}$, et plus rarement de cristaux de plus petite taille et de forme pyramidale (Figure 35).

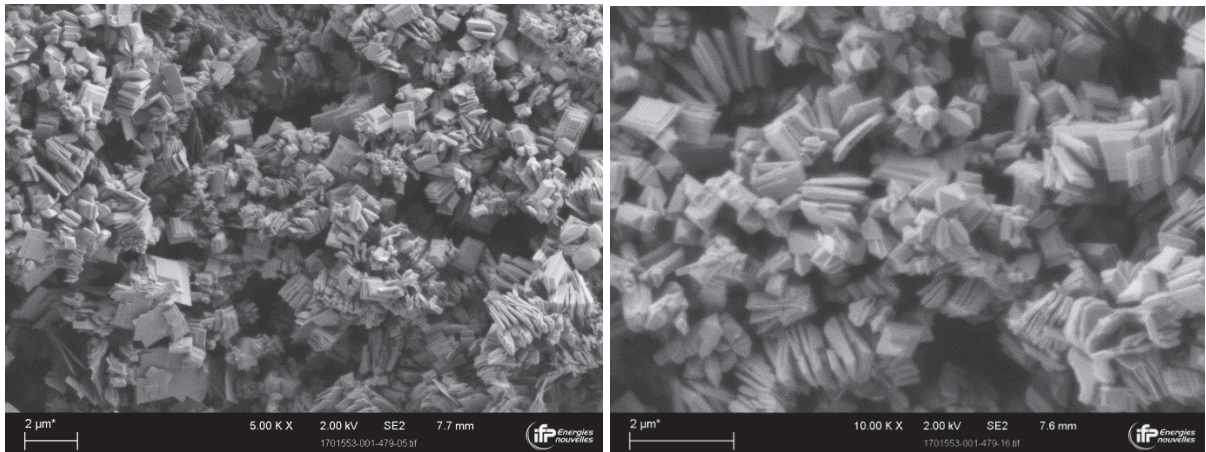


Figure 35 : Morphologie des dépôts de corrosion riches en Fe et S, observés en surface des coupons exposés en solution saturée sous 1 bar de H_2S et sans pollution par O_2 .

Ces plaquettes rectangulaires forment à long terme une couche de produits de corrosion extrêmement poreuse présentée à la Figure 36.

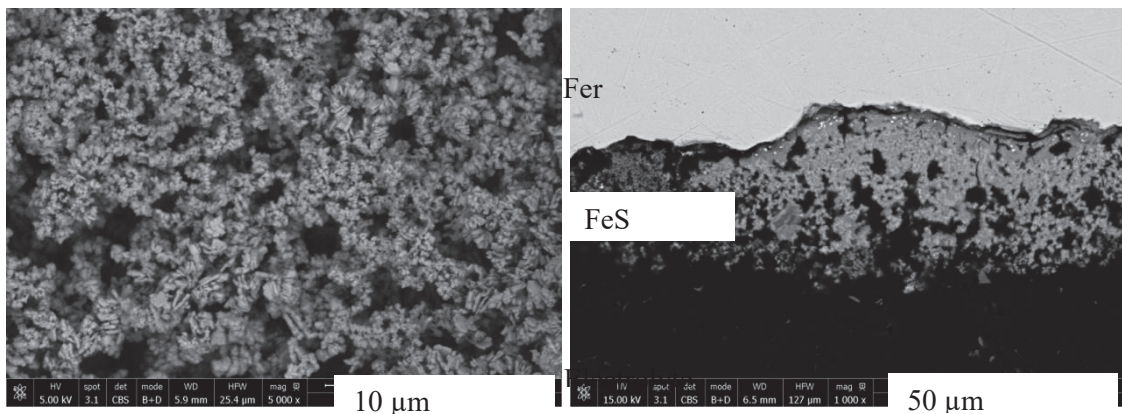


Figure 36 : Observation au MEB de dépôts de corrosion formés à la surface du fer après 620 heures d'exposition à une solution de NaCl à 35 g/L saturée de H_2S à 1 bar à 24 ° C.

Une phase compacte très minoritaire riche en Fe et O est observée essentiellement autour des excroissances et à l'entrée des fissures (Figure 37). Cette phase riche en fer et en oxygène est probablement un oxyde (ou hydroxyde) qui s'est formé après prélèvement des échantillons en fin d'essai. Puisque ces zones riches en oxygène sont observées autour des cloques, on peut penser qu'il s'agit d'une oxydation survenue après essai, associée à une rétention de liquide dans les fissures de surface, plus difficile à sécher rapidement après essai.

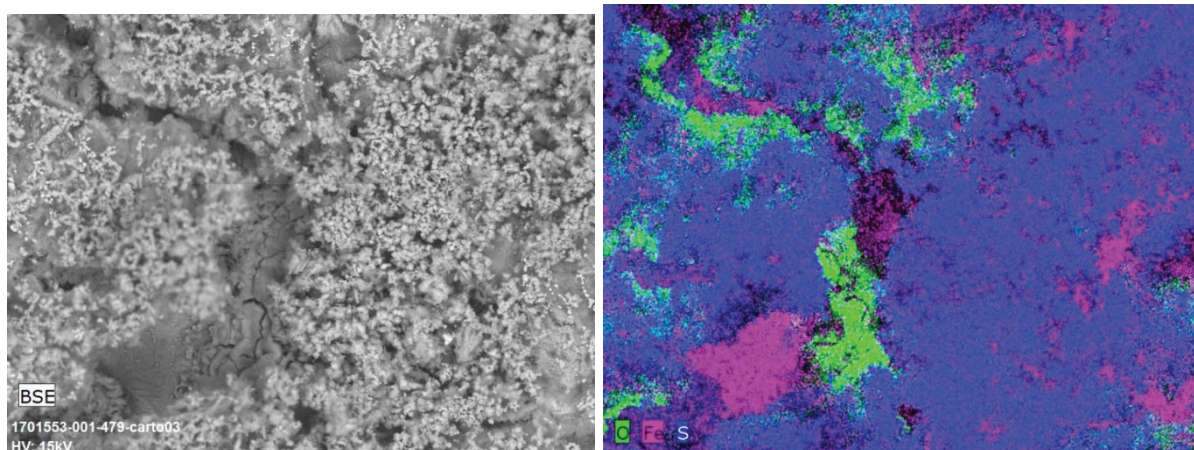


Figure 37 : Cartographie de spectroscopie dispersive d'électron (EDS) de la couche de produits de corrosion autour des excroissances et dans les fissures pour un coupon de fer exposé dans la solution-modèle sous 1 bar de H_2S sans O_2 .

Pour l'essai en présence de O_2 , l'observation sur section polie montre des épaisseurs de couches de produits de corrosion de l'ordre de quelques micromètres à environ 25 μm , avec des décohésions peut être dues à la préparation et/ou à la grande porosité de la couche de produits de corrosion. L'épaisseur est en moyenne plus faible que celle des dépôts formés en absence de O_2 . On observe également des zones présentant des excroissances entourées par des fissures profondes comparées à l'essai en absence de O_2 (Figure 38).

L'organisation des phases, illustrée par les cartographies EDS, est très différente par rapport à l'essai en absence de O_2 , avec la phase riche en Fe et S plutôt en égale proportion en terme de quantité avec une phase riche en Fe et O.

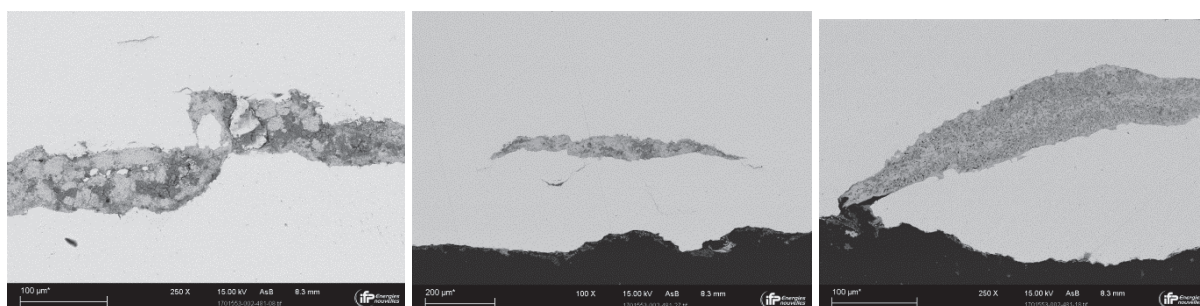


Figure 38 : Fissuration interne et débouchante de l'échantillon du test sous 1 bar de H_2S en présence de O_2 dans la solution modèle.

La phase composée de Fe et S se présente sous forme d'un mélange de nombreux cristaux de forme pyramidale (de quelques nm à 2 μm), de nombreux cristaux de petite taille agglomérée entre eux, et de plaquettes rectangulaires (Figure 39). Quelques cristaux de dimension nettement plus importante

(jusqu'à 200 μm) riches en Fe et S et de forme parallélépipédique ou de pyramide tronquée ont également été observés (Figure 40).

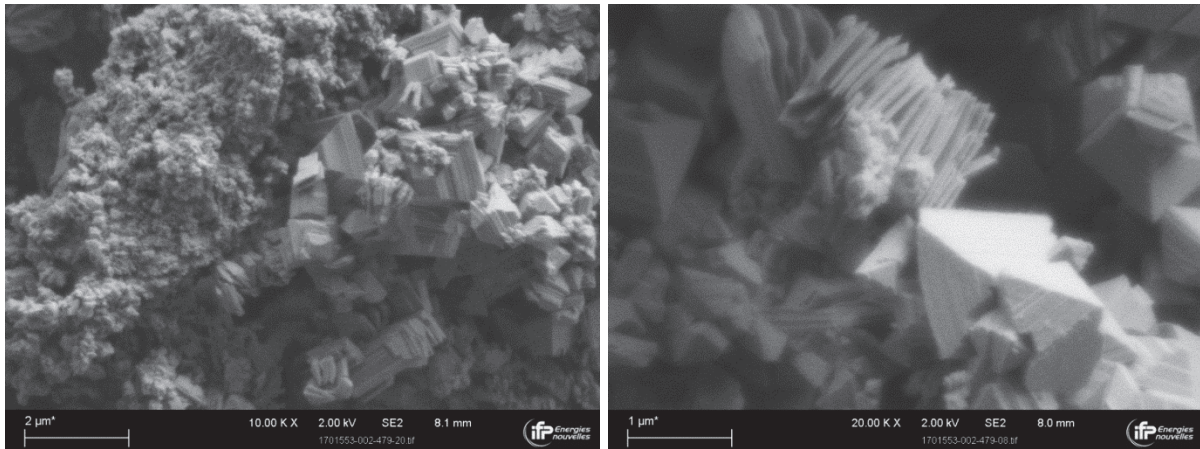


Figure 39 : Cristaux pyramidaux et agglomérat de petits cristaux (à gauche)/ cristaux pyramidaux et plaquettes empilées (à droites), pour test sous 1 bar de H_2S en présence de O_2 dans la solution-modèle.

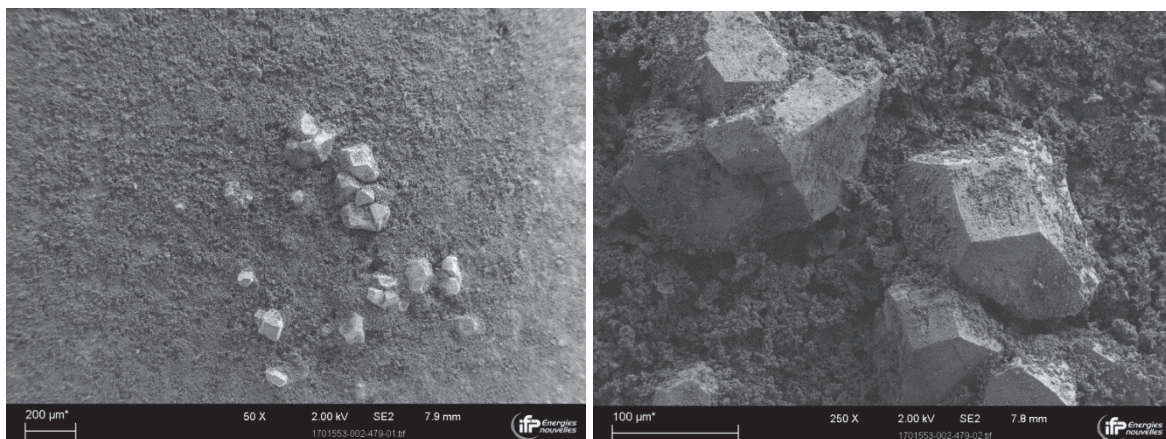


Figure 40 : Cristaux de forme parallélépipédique de quelques centaines de μm , visibles uniquement en surface pour les tests sous 1 bar de H_2S en présence de O_2 dans la solution-modèle.

Les larges cloques présentes en dessous des excroissances montrent une épaisseur de couche de produits corrosion pouvant atteindre environ 100 μm , de morphologie compacte et au sein de laquelle on peut voir des cristaux polyédriques (Figure 41). On peut observer des fissures sur les bords de l'acier et quand celles-ci sont ouvertes, des produits de corrosion très riches en Fe et O.

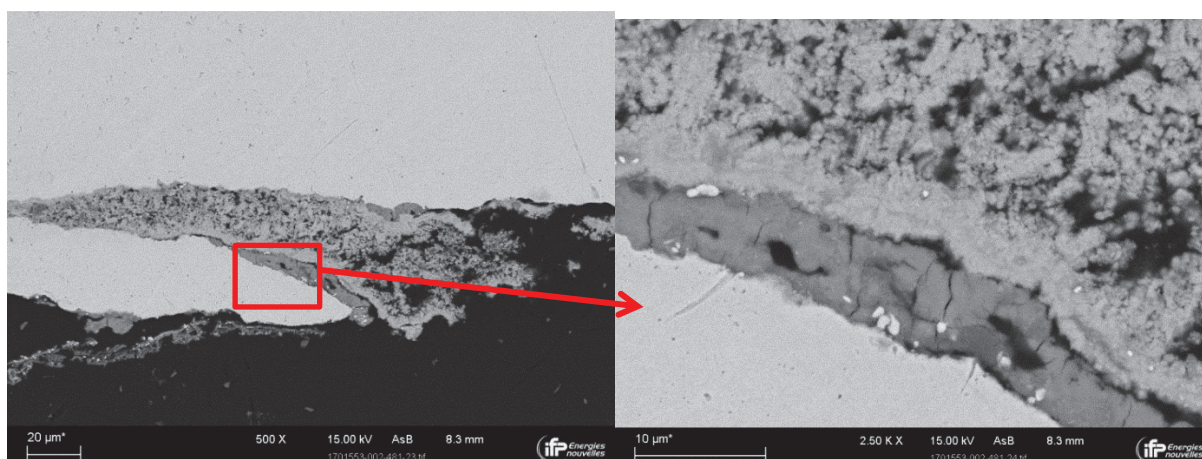


Figure 41 : Fissure ouverte, couche de produits de corrosion constitués de Fe, S, et une croûte de bord constituée de Fe et O.

En résumé, pour les essais en absence de O₂, une surface plutôt homogène est observée. Elle est principalement constituée de fer et de soufre comme le montre la cartographie de spectroscopie dispersive d'électron (EDS) présentée à la Figure 42.

Par contre pour les essais effectués en présence de O₂ la cartographie EDS montre des différences entre les dépôts de corrosion avec des zones riches en oxygène et d'autres riches en soufre. De plus, dans ces essais effectués en présence de O₂, une grande quantité de précipités est déposée sur les parois de la cellule d'essai. L'analyse DRX effectuée sur ces dépôts montre principalement des raies caractéristiques de soufre élémentaire et de marcasite, dont on peut noter qu'ils n'ont pas été mis en évidence sur les analyses de surface.

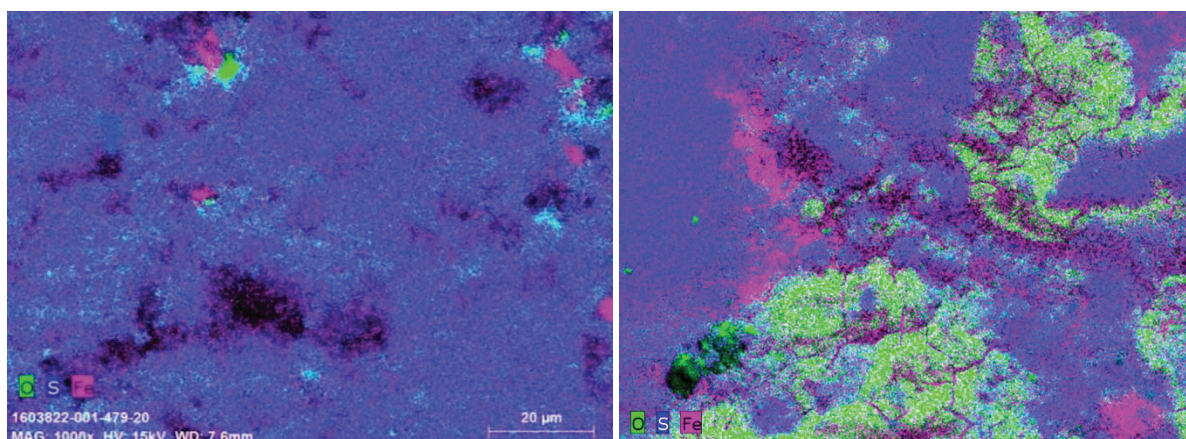


Figure 42 : Cartographies EDS des produits de corrosion à la surface des coupons de fer après un essai dans la solution modèle sous 1 bar de H₂S (a) sans oxygène (b) avec oxygène (même grossissement pour les images).

Les principaux effets de l'oxygène à retenir pour ces premiers résultats sont les suivants :

- la vitesse de corrosion est multipliée d'un facteur d'environ deux en présence d'O₂ comparée à celle pour l'essai sans O₂
- on observe des différences dans la composition des dépôts de corrosion selon que l'on soit en absence ou en présence de O₂. En effet en absence de O₂, le dépôt très poreux est constitué de sulfures de fer en forme de plaquette rectangulaire, avec une épaisseur d'environ 50 µm. Le dépôt formé en présence de O₂, d'une épaisseur moyenne d'environ 25 µm, est moins homogène, et constitué en égales proportions de zones riches en fer et soufre, et de zones riches en fer et oxygène. En plus des plaquettes rectangulaires, on observe aussi plusieurs cristaux de forme pyramidales et polyédriques.

b) Essais dans la solution NACE A

Pour les essais effectués dans la solution NACE A (composée de NaCl et d'acide acétique, et donc de pH plus acide que la solution modèle), il a été montré (Figure 29) que la présence d'oxygène augmente également la corrosivité de la solution d'essai. La vitesse de corrosion est d'environ 2 mm/an après 1 mois d'essai quand la solution est traitée simultanément avec le mélange de gaz H₂S et O₂, alors que pour l'essai en absence de O₂, la vitesse de corrosion est un peu inférieure à 1 mm/an. Le ratio est du même ordre de grandeur que précédemment observé dans la solution NaCl 35g/L. Nous observons en général que la vitesse de corrosion est approximativement deux fois plus grande dans la solution NACE A comparée à la solution-modèle, pour un même mélange de gaz considéré. Cette différence est probablement liée au pH plus faible dans la solution NACE A, ce qui en plus de favoriser la réaction cathodique de réduction du proton, limite aussi la formation de la couche de dépôt de corrosion. Plus encore, le caractère complexant des ions acétates limite également la précipitation de dépôts de corrosion. Toutefois, contrairement aux essais effectués dans la solution-modèle, cette augmentation de la vitesse de corrosion en présence de O₂, ne peut pas être attribuée à une forte baisse du pH tout au long de l'essai. En effet, alors qu'en solution modèle, le pH passe diminue de plus d'une unité en présence de O₂, l'écart est inférieur à 0,4 unité de pH dans la solution NACE A (Figure 15 du chapitre 3). Une contribution directe des produits de la réaction H₂S-O₂ semble donc plus probable pour expliquer cette hausse de la vitesse de corrosion. Comme mentionné précédemment, ces espèces peuvent participer directement aux réactions électrochimiques à l'interface métal/électrolyte. Elles peuvent également interférer avec la chimie en solution à la surface du métal, où le pH pourrait varier significativement du pH dans le plein bain. Plus encore, un éventuel effet des dépôts de corrosion n'est pas à négliger.

De même que pour les essais effectués dans la solution-modèle, une grande quantité de dépôts de corrosion est observée sur les parois du réacteur d'essai en présence d'oxygène. L'analyse DRX de ces dépôts, présentée sur la Figure 43 montre qu'ils sont principalement constitués de sulfures de fer (pyrite, marcasite, pyrrhotite) et de soufre élémentaire.

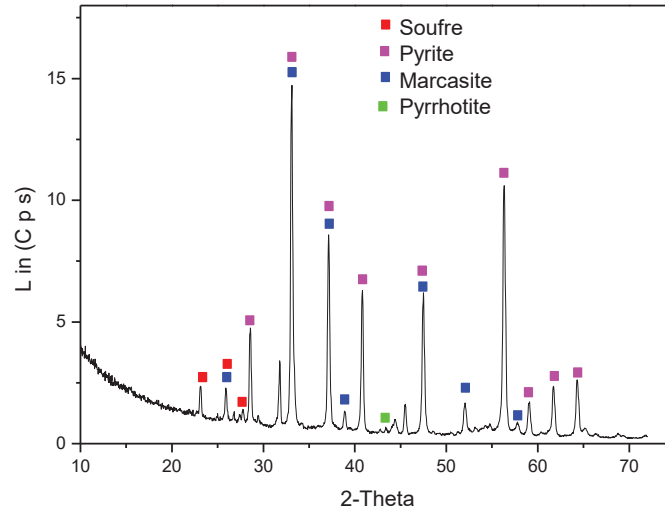


Figure 43 : Caractérisation par DRX du dépôt prélevé sur les parois de la cellule après un test de perméation dans une solution NACE A avec contamination par l'oxygène.

La caractérisation par DRX des dépôts de corrosion sur les coupons métalliques des essais en solution NACE A avec et sans oxygène, est présentée à la Figure 44. Elle montre la présence de plusieurs oxydes et oxy-hydroxydes de fer, autant pour l'essai en présence de O_2 que pour celui en son absence. Aucune raie caractéristique de la mackinawite n'a été détectée dans les deux conditions d'essai (avec et sans O_2). Toutefois, pour l'essai en présence de O_2 , on observe la même signature attribuée au mélange pyrite, pyrrhotite, et troilite, observée pour tous les autres essais en présence de O_2 dans la solution-modèle.

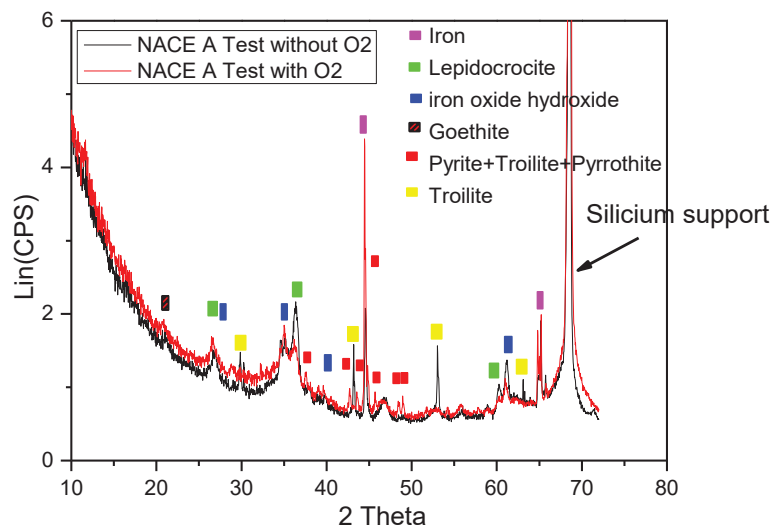


Figure 44 : Spectre DRX des dépôts sur coupon de fer en solution NACE A.

Les observations au MEB des coupons de fer après exposition en solution NACE A avec et sans O_2 sont présentées à la Figure 45. Elles montrent une corrosion très importante sur l'ensemble des coupons et ce, pour les deux conditions d'essais (avec et sans O_2).

Pour l'essai en absence de O_2 le dépôt de corrosion est composé majoritairement d'une phase compacte et fissurée riche en Fe et O et d'une phase minoritaire poreuse composée principalement de micro grains de FeS mélangés à des feuillettes riches en S.

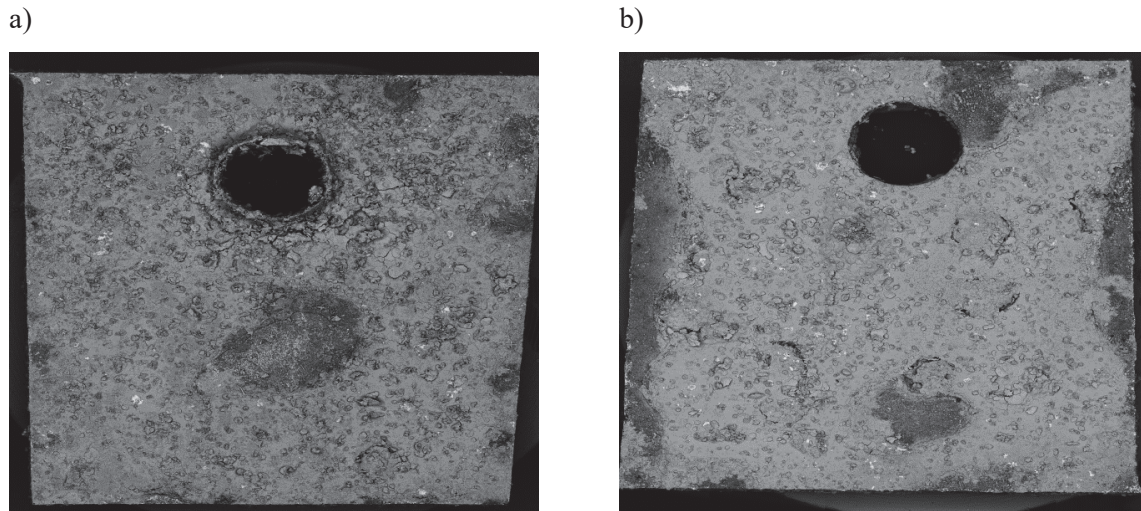


Figure 45 : Aspect de surface des coupons de fer après l'essai en solution NACE A a) sans O_2 b) avec O_2 .

Pour l'essai en présence de O_2 , l'observation sur section polie montre des épaisseurs de couches de produits de corrosion variant de quelques micromètres à environ 250 μm (Figure 46). On observe également des zones d'excroissances entourées par des fissures non observées sur le coupon de l'essai sans O_2 . La couche de produits de corrosion est également composée d'une phase compacte riche en Fe et en O et d'une phase moins dense riche en Fe et en S.

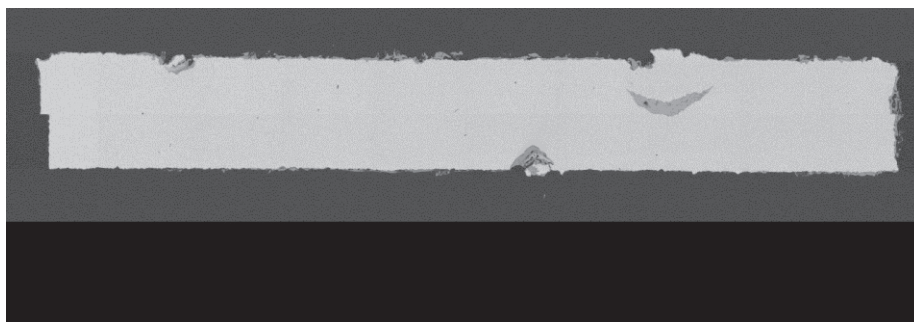


Figure 46 : Section d'un coupon de fer après l'essai sous 1 bar de H_2S dans la solution NACE A en présence de O_2 .

Les cartographies EDS pour les deux conditions d'essais sont comparées sur la Figure 47. On n'y décèle aucune différence majeure quant à la répartition des zones riches en O et riches en S, sur la surface des coupons de fer corrodés.

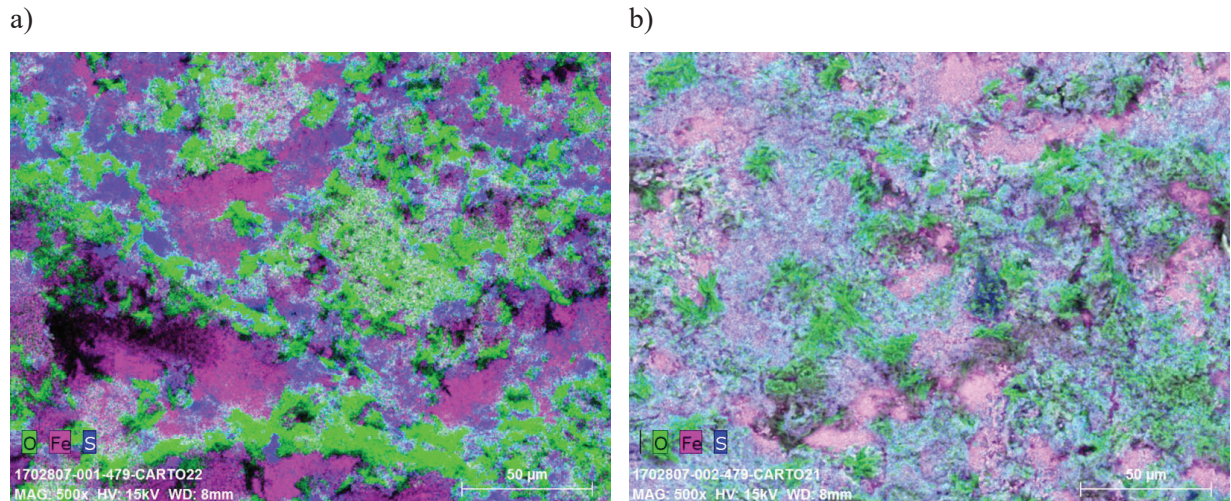


Figure 47 : cartographie EDS des dépôts des coupons de corrosion en solution NACE A a) sans O_2 b) avec O_2 .

2.3.2 Impact de l'oxygène sur la corrosion sous plus faible teneur en H_2S

Des essais ont également été effectués dans la solution modèle sous des teneurs en H_2S plus faibles (100 mbar, 9 mbar et 1 mbar) avec et sans pollution par O_2 . Les vitesses de corrosion obtenues par perte de masse pour les différentes teneurs en H_2S sont présentées sur la Figure 48. En diminuant la teneur de H_2S dans la phase gazeuse introduite dans la cellule d'essai, l'environnement corrosif est moins sévère, en raison d'un pH plus élevé que pour les tests sous 1 bar de H_2S .

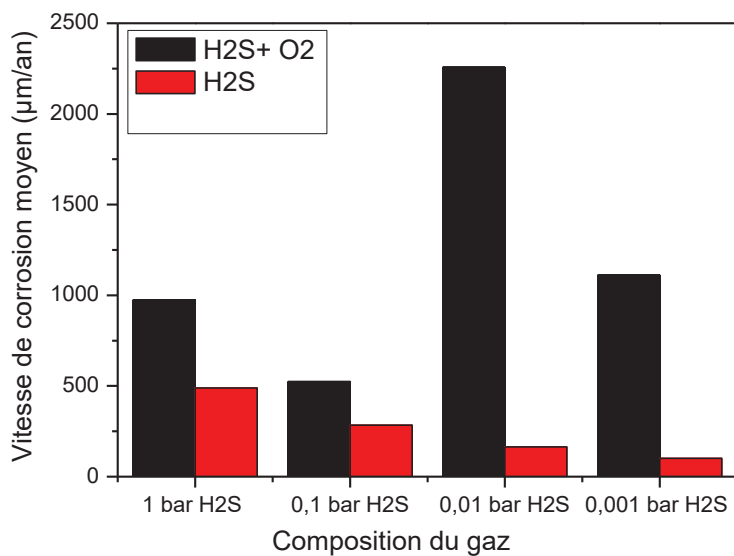


Figure 48 : Vitesses de corrosion du fer déterminées par perte de masse pour différentes teneurs en H_2S avec et sans O_2 dans la solution-modèle.

Comme attendu la baisse de la teneur en H_2S se traduit par une baisse de la vitesse de la corrosion, pour les tests sans pollution par O_2 (Figure 48). Par ailleurs, tout comme pour les essais sous H_2S pur, on observe une augmentation systématique de la vitesse de corrosion pour les essais en présence d'oxygène. Sous 0,1 bar de H_2S , la vitesse de corrosion en présence de O_2 est augmentée d'un facteur 2. Ce ratio est identique à celui observé pour les essais sous 1 bar de H_2S . Par contre à plus faible teneur de H_2S (0,01 bar et 1 mbar), la vitesse de corrosion est augmentée d'un facteur supérieur 10.

Il est peu probable que la réduction cathodique de l'oxygène soit la raison principale de cette augmentation de la vitesse de corrosion, au regard des valeurs estimées de la densité de courant de réduction de l'oxygène obtenues au paragraphe précédent (3 à $5\mu A/cm^2$). Par contre nous avons également noté une baisse du pH en plein bain des solutions d'essai en présence d'oxygène (voir les figures 18, 20 et 21 du chapitre 3), due aux réactions entre H_2S et O_2 dissous. Toutefois, il est peu probable que la baisse de pH seule soit suffisante pour expliquer de tels écarts entre les vitesses de corrosion en présence et en absence de O_2 , sous faibles teneurs de H_2S , d'autant plus que nous observons une baisse de pH plus marquée pour de grande teneur en H_2S , pourtant la vitesse de corrosion est augmentée d'un facteur 2 (contrairement à 10 pour les faibles teneur de H_2S).

Afin de discuter les écarts importants dans les facteurs d'augmentation de vitesse de corrosion, il semble intéressant de considérer le ratio entre H_2S et O_2 dissous pour toutes les conditions d'essai. En effet, pour tous les essais avec O_2 , un même apport en O_2 est réalisé, avec une pression partielle de 13 mbar et un débit total de gaz de 20 mL/min en bullage continu dans la solution d'essai. Cette pression partielle correspond à une concentration en O_2 dissous d'environ $1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L à l'équilibre. Dans le même temps, la concentration en H_2S dissous varie entre 0,1 mol/L pour les tests sous 1 bar de H_2S et 10^{-4} mol/L pour les tests sous 1 mbar de H_2S . Pour les teneurs les plus élevées en H_2S (1 bar et 0,1 bar), la concentration de H_2S est de 500 à 5000 fois plus élevée que celle de O_2 dissous, il y a, par conséquent, peu de chances de rencontrer de l'oxygène libre en solution, à cause des réactions H_2S-O_2 . Pour les teneurs plus faibles en H_2S , le ratio H_2S/O_2 diminue proportionnellement et il devient possible que tout l'oxygène dissous ne réagisse pas avec H_2S . Sous faibles teneurs en H_2S , il est donc possible que l'oxygène dissous soit libre en solution, et, en plus de participer aux réactions cathodiques, soit disponible à la surface de l'acier, et par conséquent, modifie les dépôts de corrosion.

Certaines études ont par ailleurs rapporté que de faibles teneurs en oxygène dans des solutions saturées en H_2S et CO_2 induisent une perte de protectivité des couches de dépôts de corrosion formées [68,87,88]. Il est fort probable que les effets de l'oxygène sur les dépôts de corrosion soient plus marqués sous de faibles teneurs en H_2S . La perte de la protectivité des couches de sulfure de fer sous faibles teneurs en H_2S en présence de O_2 , favoriserait ainsi l'effet accélérateur de certaines espèces actives soufre-oxygène formées en solution, telles que le thiosulfate ou toute autre espèce active soufre-oxygène, sur la corrosion.

L'analyse DRX des dépôts de corrosion sous faibles teneurs en H_2S avec et sans O_2 est présentée sur la Figure 49 et la Figure 50. Nous observons qu'en présence d'oxygène, des raies intenses caractéristiques de la magnétite sont détectées. Des raies caractéristiques du soufre élémentaire sont également mises en évidence à la surface des coupons de corrodés. Le soufre élémentaire est connu pour accélérer considérablement la corrosion, par effet de couplage galvanique. Sa présence en surface peut sans doute expliquer l'accélération plus importante de la corrosion sous faibles teneurs de H_2S , comparée à celle observée sous 1 bar de H_2S . Toutefois, les raisons pour lesquelles on en trouve à faible teneur et pas à plus forte teneur ne sont pas complètement comprises. On peut se demander si cette formation de soufre élémentaire est due uniquement à la teneur plus faible en H_2S , ou s'il y a aussi un effet du pH plus élevé. S'il y a un effet du pH on peut se demander ce qui se passerait si l'azote était remplacé par du CO_2 , et donc des pH toujours autour de 4 pour les différentes teneurs en H_2S (cas plus représentatif de la réalité industrielle).

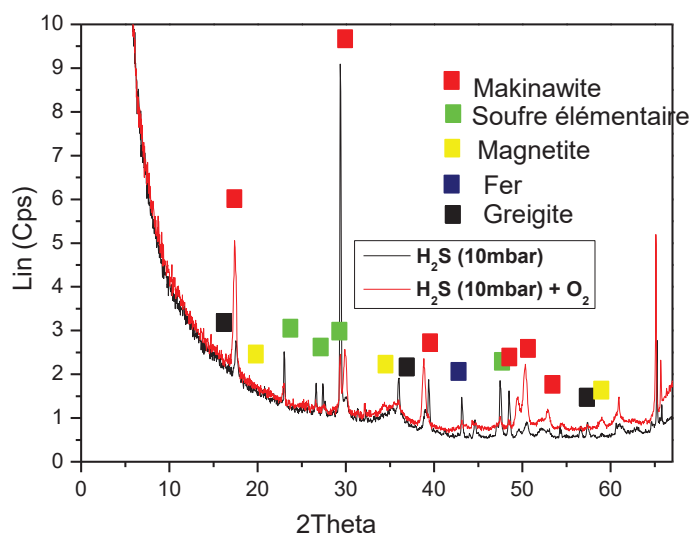


Figure 49 : Spectres DRX des dépôts de corrosion sur coupons pour essais dans la solution-modèle sous 10 mbar de H_2S , avec et sans O_2 .

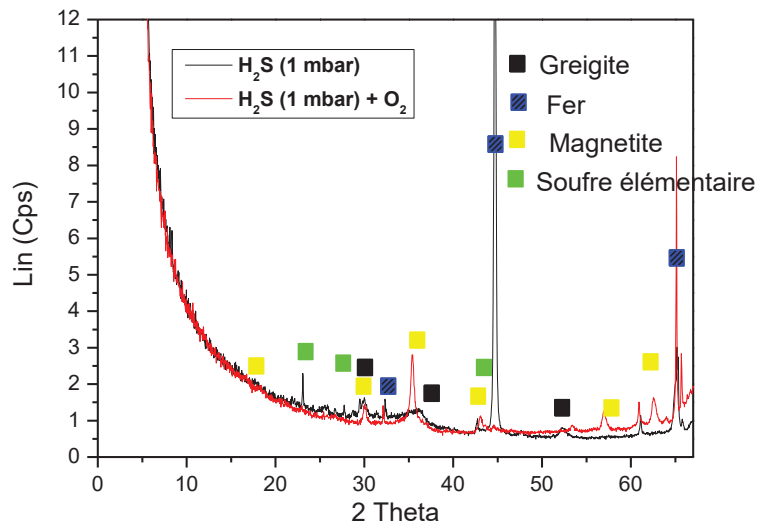


Figure 50 : Spectre DRX des dépôts de corrosion sur coupon pour essais dans la solution-modèle avec et sans O_2 sous 1 mbar H_2S .

L'analyse des dépôts sur les parois de la cellule d'essai en présence de O_2 montre qu'ils sont constitués de marcasite, de pyrite et de soufre élémentaire. Ces observations sont en accord avec les hypothèses plausibles, expliquant les grandes vitesses de corrosion en présence de O_2 sous faibles teneurs en H_2S . En effet, la détection par DRX de la magnétite sous faibles teneurs en H_2S pourtant indétectable sous de plus fortes teneurs en H_2S , confirme bien qu'il y a peut-être des effets exacerbés sur les dépôts sous de faibles teneurs en H_2S . De plus, la présence de soufre élémentaire sur la surface de l'acier suggère la possibilité d'une réaction (cathodique) avec production du soufre, à l'exemple de la réaction (71), avec une augmentation de la vitesse de corrosion en conséquence.



La présence de pyrite, de troilite, et de pyrrhotite dans la cellule d'essai rend plausible l'éventualité du couplage galvanique parmi les facteurs contribuant à la vitesse de corrosion plus élevée en présence d'oxygène. Les travaux de Tjelta *et al.*, ont en effet démontré l'existence d'un couplage galvanique entre certains sulfures de fer (Troilite, pyrite et Pyrrhotite), et les aciers lorsque ceux-ci sont mis en contact. Ces auteurs ont ainsi montré que ce courant de couplage pourrait contribuer de façon significative à la corrosion des aciers [109].

2.3.3 Conclusion intermédiaire

En l'absence de O_2 , la vitesse de corrosion est directement liée à la teneur en H_2S dans la phase gaz en équilibre avec la solution d'essai, qui contrôle le pH de la solution. Toutefois, en présence d'une

pollution continue par l'oxygène cette proportionnalité entre la teneur en H₂S et la vitesse de corrosion n'est plus respectée. On observe une augmentation systématique de la vitesse de corrosion en présence d'une pollution par O₂. Les vitesses de corrosion sont en effet augmentées en présence de O₂ d'un facteur 2 pour les grandes teneurs en H₂S (1 bar et 0,1 bar), et d'un facteur supérieur à 10 pour les plus faibles teneurs en H₂S (0,01 bar et 1 mbar).

Les facteurs d'aggravation de la corrosion communs à toutes les teneurs de H₂S sont :

- Une acidification de la solution d'essai par les réactions H₂S-O₂, qui peuvent produire en plus des protons, des espèces S-O actives à l'instar du thiosulfate.
- La formation de dépôts de corrosion contenant de la troilite, de la pyrite et de la pyrotite, pouvant conduire à des effets de couplage galvanique.

Le facteur d'aggravation de la corrosion spécifique aux faibles teneurs en H₂S est :

- La formation de dépôts contenant moins de sulfure et plus d'oxydes, mais aussi du soufre élémentaire, connu pour être très néfaste (couplage galvanique).

2.4 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.

2.4.1 Introduction et rappels des résultats saillants

Une analyse détaillée des mesures d'impédances sous 1 bar de H₂S avec et sans O₂ dans la solution modèle (NaCl 35 g/L) est présentée dans cette partie.

Les mesures d'impédance ont été effectuées sur la face d'entrée de la membrane de perméation (Figure 24), selon la configuration explicitée au paragraphe 2.1.

Le premier but de cette étude par spectroscopie d'impédance électrochimique est d'examiner l'évolution dans le temps de l'interface du fer pur exposée à une solution saline contenant du H₂S dissous. Contrairement à ce qui est disponible dans la littérature, l'évolution temporelle sur quelques semaines sera examinée, permettant une précipitation significative en sulfure de fer. Cette échelle de temps est représentative des essais de qualification de rupture différée par l'hydrogène (SSC) selon la norme NACE TM0177, qui constitue l'un des domaines d'application de cette étude [2,3].

Étant donné que l'un des principaux objectifs de cette étude est d'évaluer l'évolution de la corrosion du fer en milieu H₂S sur quelques semaines, des changements dans la solution d'essai se produisent sur cette durée, comme décrits au chapitre 3. En particulier, il a été montré à la figure 12 du chapitre 3 que le pH de la solution-modèle sous 1 bar de H₂S augmentait pendant les premières heures de l'essai de pH = 3.9 (pH initial) jusqu'à pH = 4.3 (pH de saturation en sulfure de fer) et demeurait inchangé jusqu'à la fin de l'essai en absence de O₂. Par contre en présence d'oxygène, on observe une fois le pH de saturation atteint, une décroissance continue du pH jusqu'à la valeur de 3,2 après 4 semaines d'essai. Cette acidification du milieu d'essai a été interprétée comme une résultante des réactions H₂S-O₂, qui produisent majoritairement des ions sulfates, sulfites et thiosulfates et des protons. Il a

également été observé que la vitesse de corrosion est augmentée d'un facteur 2 en présence de O_2 sous 1 bar de H_2S .

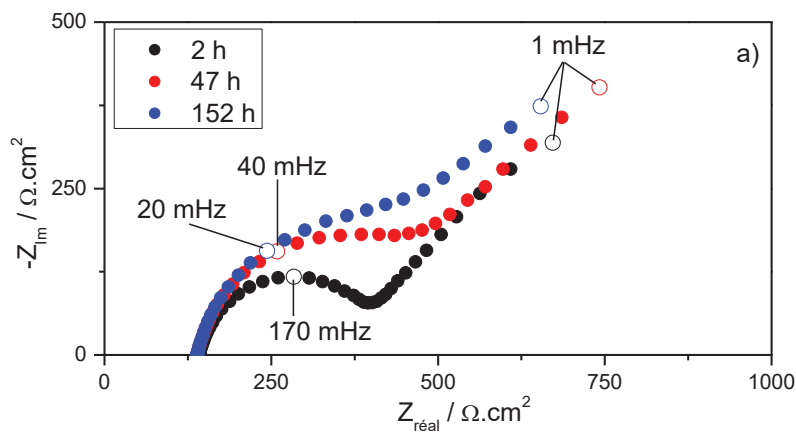
Les analyses DRX des dépôts de corrosion montrent qu'ils sont constitués majoritairement de mackinawite (raies plus intense en absence de O_2). En présence de O_2 , on observe en plus des raies de pyrrhothite, de troilite et de pyrite. Les observations MEB montrent qu'en absence de O_2 , les dépôts sont constitués essentiellement de cristaux en forme de plaquettes rectangulaires formant une couche poreuse. En présence de O_2 par contre, le dépôt est constitué d'un mélange de cristaux de formes pyramidales et parallélépipédiques (plaquettes rectangulaires).

2.4.2 Présentation des résultats d'impédance sous 1 bar de H_2S dans la solution-modèle

Les diagrammes de Nyquist sous 1 bar de H_2S sans O_2 , sont présentés à la Figure 51. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à haute et moyenne fréquence, et d'une contribution basse fréquence qui semble linéaire et inclinée à 45° , mais qui pourrait aussi correspondre au début d'une seconde boucle capacitive avec une fréquence caractéristique très basse.

Ces diagrammes d'impédance sont similaires à ceux obtenus par Arzola *et al.* [100]. De plus, et comme observé précédemment par ces auteurs, le diamètre de la boucle capacitive augmente avec le temps (Figure 51 a).

Aux temps d'immersion plus longs (Figure 51 b), il se produit un chevauchement entre la boucle capacitive moyenne fréquence et la contribution basse fréquence. Il devient ainsi difficile de distinguer les diverses contributions à l'impédance, qui semble être aplatie et tend vers une seule droite à 45° .



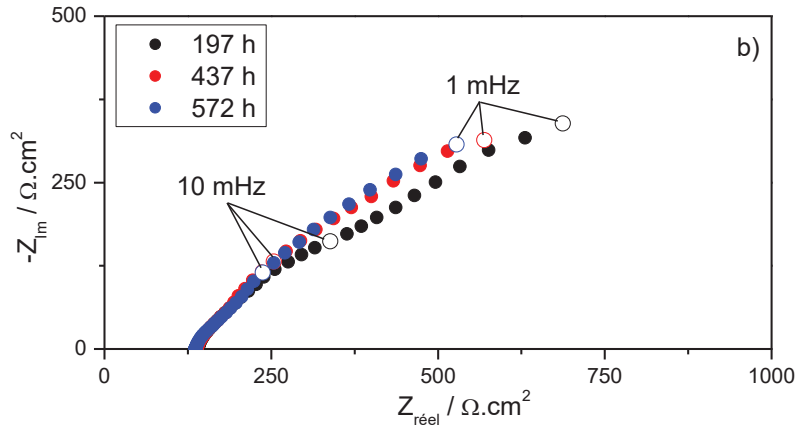


Figure 51 : Diagrammes de Nyquist du fer pur exposé à une solution de NaCl à 35 g/L saturée sous H_2S à 1 bar à $24^\circ C$ pour des temps d'exposition courts (a) et longs (b).

Avant l'analyse plus poussée de ces diagrammes d'impédance, la stationnarité du système a été vérifiée en utilisant les transformations de Kramers-Kronig. Par ailleurs, la validité des mesures d'impédance à haute fréquence a également dû être vérifiée. En effet, à très haute fréquence, l'impédance du système, Z_{HF} est sous l'influence majoritaire de la résistance de l'électrolyte R_e en série avec la capacité du système (C_{HF}), correspondant à :

$$Z_{HF} \approx R_e - 1/\omega C_{HF} \quad (72)$$

En considérant que l'erreur de mesure du courant est proche de 1%, toutes les valeurs d'impédance pour lesquelles $1/\omega C_{HF}$ est inférieur à 1% de R_e ne peuvent donc pas être distinguées par rapport au bruit expérimental. Pour notre système, R_e est proche de 8Ω et C_{HF} initiale est d'environ 3 mF/cm^2 pour une électrode de $16,6 \text{ cm}^2$, c'est-à-dire environ 45 mF pour la mesure effective. Par conséquent, la pulsation minimale pour obtenir des mesures d'impédance supérieures à 1% de R_e est de 360 rad/s , c'est-à-dire une fréquence de 57 Hz . Cette valeur est beaucoup plus faible que celle habituellement prise en compte pour les mesures d'impédance des processus de corrosion. Cependant, c'est une conséquence directe des grandes valeurs de capacité obtenues dans le cas de la corrosion par H_2S , ce qui entraîne une translation des données d'impédance vers des fréquences plus basses. Les raisons de ces valeurs de capacités étonnamment élevées seront discutées plus loin dans la suite du rapport.

Afin de déterminer la nature de l'impédance et de choisir le modèle en conséquence, des mesures d'impédance à différents potentiels autour du potentiel de corrosion (E_{corr}) ont été effectuées (Figure 52). Nous avons observé que le diamètre de la boucle capacitive haute fréquence diminue au fur et à mesure que le potentiel est plus anodique, ce qui suggère que l'impédance est dominée par des réactions anodiques. Ce résultat peut être utilisé afin d'établir le modèle d'impédance globale du système.

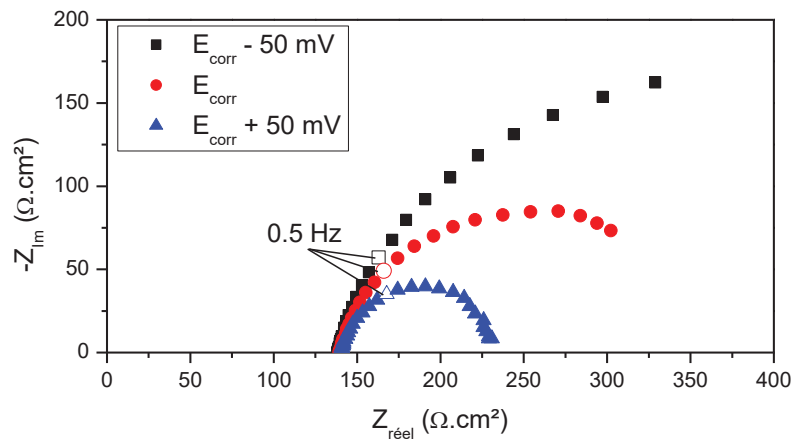


Figure 52 : Diagrammes de Nyquist du fer pur exposé à une solution de NaCl à 35 g / L saturée en H₂S à 1 bar à 24° C. Mesures à E_{corr} - 50 mV, E_{corr} et E_{corr} + 50 mV.

2.4.3 Construction du modèle d'impédance pour les tests sous 1 bar de H₂S en absence de pollution par O₂

Les diagrammes d'impédance obtenus pour les essais d'immersion de courte durée (Figure 51.a) sont similaires à ceux obtenus par Arzola et al. [100]. Cependant, le circuit électrique équivalent utilisé par ces auteurs correspond à une impédance cathodique, alors que les résultats de la Figure 52 indiquent clairement que l'impédance mesurée est dominée par les réactions anodiques. Par conséquent, les résultats d'impédance électrochimique ont été analysés avec le modèle de la Figure 22.a proposé dans la littérature pour décrire l'impédance anodique de la corrosion du fer en présence de H₂S [97,98]. L'ajustement des spectres SIE a été réalisé avec le logiciel SIMAD® développé par le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de Sorbonne Université (Paris, France). L'ajustement des diagrammes d'impédance a été utilisé pour extraire les divers paramètres physiques décrivant l'impédance du système. Des résultats d'ajustement satisfaisants ont été obtenus pour des mesures d'impédance réalisées entre 2 et 152 heures d'exposition, comme présenté à la Figure 53. Pour illustrer l'incohérence des mesures d'impédances pour des fréquences supérieures à quelques dizaines de Hertz, les données d'impédance sont représentées en coordonnées de Bode après soustraction de la résistance d'électrolyte. Cette représentation illustre bien la grande dispersion des mesures haute fréquence (principalement pour la phase), qui ne peuvent donc pas être utilisées pour l'ajustement de paramètres.

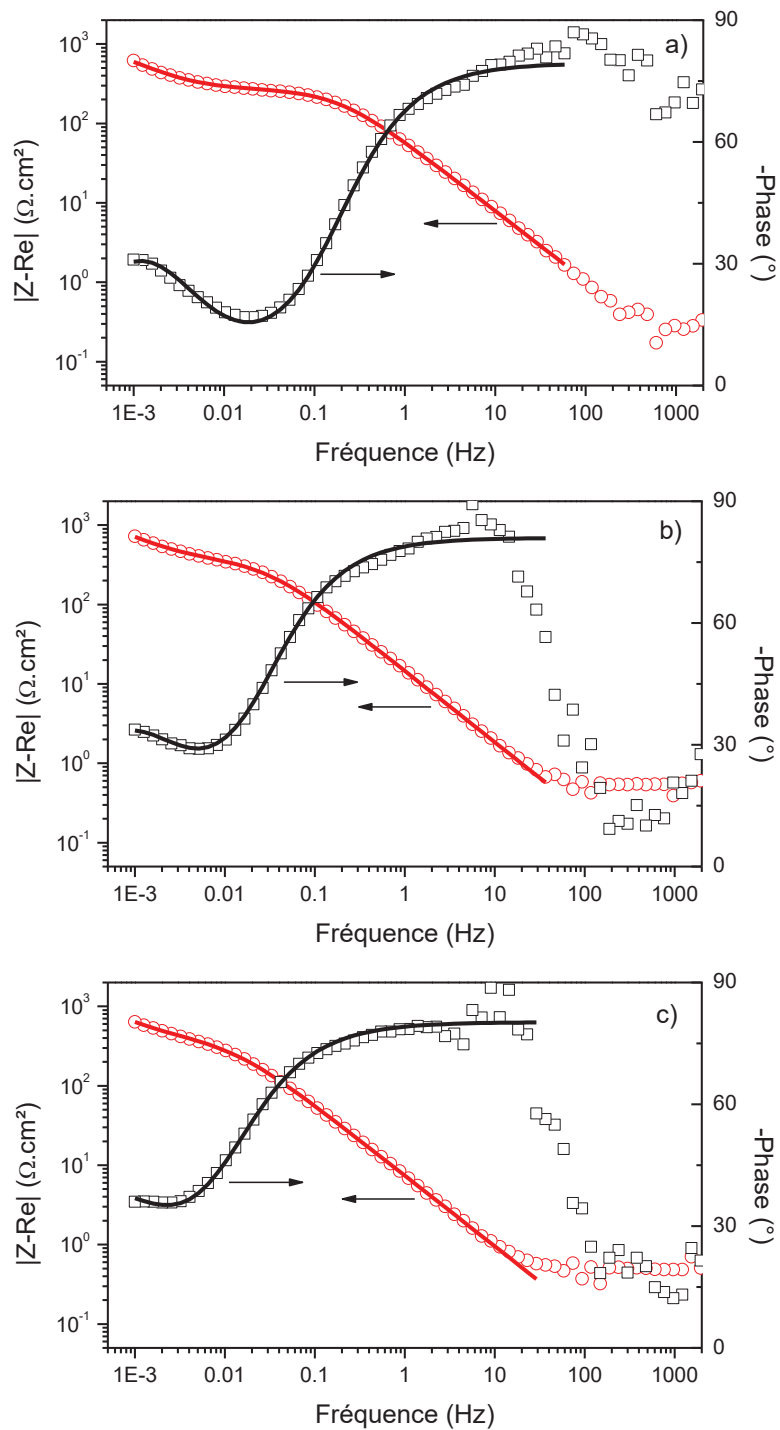


Figure 53 : Comparaison entre l'impédance expérimentale (symboles ouverts) et l'impédance ajustée (lignes) mesurées après 2 heures (a), 47 heures (b) et 152 heures (c) d'exposition, en utilisant le circuit équivalent de la Figure 22.a.

Les valeurs des paramètres du modèle correspondant à ces impédances ajustées sont rassemblées dans le Tableau 9. Les valeurs de capacité dérivant des CPE (éléments à phase constante) correspondant

aux capacités de double couche C_{dl} utilisées dans le modèle d'impédance, ont été obtenues en utilisant la relation de Brug [110,111] :

$$C_{dl} = Q^{\frac{1}{\alpha}} (R_e^{-1} + R_t^{-1})^{\alpha-1} \quad (73)$$

Les densités de courant de corrosion (J_{corr}) ont été calculées à partir de R_t en utilisant la relation de Stern et Geary avec un coefficient tafel anodique (b_a) de 40 mV, comme habituellement observé dans les environnements H_2S [8] :

$$J_{corr} = b_a / 2.3R_t \quad (74)$$

Tableau 9 : Valeurs des composants du circuit équivalent de la Figure 22.a donnant le meilleur ajustement de l'impédance expérimentale à divers temps d'exposition.

	2 heures	47 heures	152 heures
R_e ($\Omega.cm^2$)	143	140	139
Q_a ($F.s^{(\alpha-1)}.cm^{-2}$)	0.13	0.09	0.09
α_a	0.78	0.74	0.73
R_a ($\Omega.cm^2$)	910	1594	3202
Q_{dl} ($F.s^{(\alpha-1)}.cm^{-2}$)	0.003	0.013	0.026
α_{dl}	0.89	0.90	0.89
C_{dl} ($mF.cm^{-2}$)	2.6	13.4	29.4
R_t ($\Omega.cm^2$)	276	381	435
J_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	63	46	40

Dans ce tableau on remarque que les valeurs de la capacité de double couche électrochimique (C_{dl}), sont très éloignées des valeurs habituelles, et il est nécessaire de comprendre pourquoi. En effet, les valeurs de C_{dl} dépassent d'au moins un ordre de grandeur les valeurs habituelles pour la corrosion des métaux (un peu moins de $100\mu F/cm^2$). Nous pensons que ces valeurs élevées sont associées à la formation rapide d'une couche de sulfure de fer conductrice. L'observation des dépôts au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 36) montre une structure poreuse offrant une surface effective élevée et amène à penser à une couche conductrice qui contribue à la capacité double couche. En effet, la capacité de double couche s'applique à toutes les surfaces conductrices de l'électrode. Par conséquent, elle augmente au fur et à mesure que le film de sulfure de fer croît, et son évolution avec le temps donne des informations sur la surface développée du dépôt. Au début du test, c'est-à-dire après moins de quelques heures d'immersion, sa valeur est déjà assez élevée à $2,7 mF/cm^2$. Comme la

capacité typique de la double couche sur les surfaces métalliques est de l'ordre de $100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, ce résultat indique que le dépôt de sulfure de fer a déjà commencé à se former, fournissant une surface effective élevée [105]. Il a été confirmé par observation visuelle que le dépôt de sulfure de fer est déjà présent juste quelques minutes après l'immersion. Après 150 heures d'exposition, la capacité de double couche a atteint $30 \text{ mF}/\text{cm}^2$, c'est-à-dire 300 fois plus que la valeur typique sur électrode métallique. On peut donc en déduire que la surface cathodique réelle atteint environ 300 fois celle de la surface géométrique de fer initialement exposée. Enfin, on peut remarquer que les coefficients α des CPE sont assez stables entre 47 heures et 152 heures d'exposition, avec respectivement 0,73 et 0,89 pour CPE_a et CPE_{dl}. La déviation d'un comportement purement capacitif pourrait s'expliquer par des hétérogénéités 2D à la surface du métal et par la formation rapide de la couche conductrice de sulfure de fer. Ces valeurs de α_a et α_{dl} sont également du même ordre de grandeur que celles obtenues par Ma *et al* à différents pH [98].

Ce modèle développé par Ma *et al.*, ne s'applique pas pour l'analyse des résultats au-delà de 150 heures, correspondant à un écrasement des diagrammes d'impédance vers une droite inclinée à 45° . Ce type de comportement (45°) peut s'expliquer par une limitation diffusionnelle ou alors par un comportement de type électrode poreuse [102,112]. Les observations MEB et le caractère conducteur du dépôt sont bien compatibles avec le modèle électrode poreuse.

Les valeurs de capacité élevées observées nous amènent à introduire un composant spécifique dans le modèle d'impédance afin de prendre en compte la couche de sulfure de fer. Le modèle de type « électrode poreuse » a été utilisé afin de déterminer un modèle physique pour l'impédance de cette couche poreuse et conductrice de sulfure de fer. Selon la théorie développée par De Levie [112], l'impédance d'un pore est donnée par:

$$Z_{pore} = \sqrt{R_0 Z_0} \coth \left(l \sqrt{\frac{R_0}{Z_0}} \right) \quad (75)$$

où l est la longueur des pores, R_0 est la résistance de l'électrolyte pour un pore de longueur unitaire, avec une unité de $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, et Z_0 est l'impédance interfaciale (également exprimée par unité de surface et par unité de longueur du pore, avec une unité de $\Omega \cdot \text{cm}$). Il est également courant d'exprimer R_0 et Z_0 en fonction du rayon des pores (r), et de l'impédance interfaciale par unité de surface (Z_{eq}) comme :

$$R_0 = \rho / \pi r^2 \quad (76)$$

$$Z_0 = Z_{eq} / 2\pi r \quad (77)$$

où ρ est la résistivité de l'électrolyte. Cette résistivité est supposée uniforme à l'intérieur de tous les pores. En effet, la solution d'essai a une concentration élevée de NaCl (0.6M), ce qui devrait être suffisant pour masquer le gradient de concentration des espèces réactives à l'intérieure des pores. Une autre hypothèse simplificatrice faite par De Levie est adoptée ici : le gradient de concentration axiale à l'intérieur des pores est négligeable.

En fonction de la valeur de l et de r , la fonction \coth dans (75) admet deux situations limites. Si l'argument est proche de zéro (c'est-à-dire des pores de petite longueur ou de grand rayon), alors $\coth(X)$ est égal à $1/X$. Dans un tel cas, l'équation (75) se simplifie pour :

$$Z_{pore} = Z_0 / l = Z_{eq} / 2\pi r l \quad (78)$$

Le film se comporte alors comme une électrode plane, et son impédance est inversement proportionnelle au nombre de pores n et à la surface des pores :

$$Z_{film,plane} = Z_{pore} / n = Z_{eq} / 2n\pi r l \quad (79)$$

L'autre situation limite correspond à des pores longs et de petit rayon, pour lesquels l'argument X dans la fonction \coth prend des valeurs élevées. Alors $\coth(X)$ tend vers 1, ce qui signifie que $Z_{pore} = \sqrt{R_0 Z_0}$. Le film se comporte comme un système poreux semi-infini profond, avec une impédance proportionnelle à la racine carrée de l'impédance interfaciale, se traduisant en une inclinaison à 45° sur le diagramme de Nyquist.

$$Z_{film,porous} = \sqrt{\rho Z_{eq}} / \sqrt{2n\pi r^3} \quad (80)$$

Ces deux situations limites correspondent à des systèmes modèles, pour lesquels tous les pores ont la même géométrie. En pratique, et comme illustré par les observations MEB de la couche de FeS, il y a une distribution de la taille et de la géométrie des pores, conduisant à la coexistence des deux comportements en parallèle. L'impédance totale du film Z_{film} est alors donnée par :

$$Z_{film}^{-1} = Z_{film,plane}^{-1} + Z_{film,porous}^{-1} \quad (81)$$

En conséquence, dès que le film de sulfure de fer se forme à la surface du métal, l'impédance du film doit être ajoutée en parallèle à la contribution faradique de la Figure 22.a. L'impédance complète du système est alors donnée par le circuit équivalent suivant:

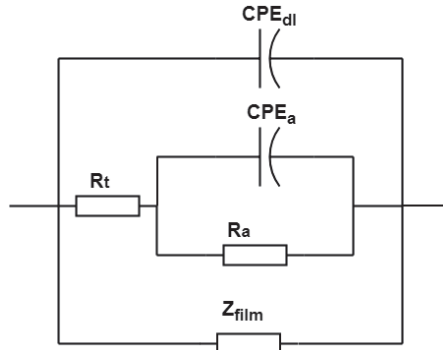


Figure 54 : Circuit équivalent pour la corrosion du fer pur dans un environnement contenant du H_2S avec la formation d'une couche de FeS conductrice et poreuse.

Dans le cas présent, et puisque l'impédance cathodique faradique est négligeable (Figure 52), seule la capacité de double couche est prise en compte dans l'impédance interfaciale Z_{eq} pour les deux contributions du film :

$$Z_{eq,*} = \frac{1}{Q_{eq,*}(j\omega)^{\alpha_*}} \quad (82)$$

où * représentent alternativement les paramètres associés à l'électrode plane ou aux contributions des électrodes poreuses dans les expressions de Z_{film} (Equations (78) à (80)).

Ce modèle a donc été utilisé pour analyser les diagrammes d'impédances obtenus à différents temps d'immersion. Pour des temps d'immersion courts, lorsque la couche de sulfure de fer est mince avec des pores relativement ouverts, il a été constaté que l'impédance du film est seulement composée de $Z_{film, plane}$, c'est-à-dire une contribution purement capacitive. Cette capacité de film étant en parallèle avec la capacité de double couche du modèle initial de la Figure 22.a, le circuit équivalent est entièrement équivalent au circuit de la Figure 22.a (à condition que les coefficients CPE ne soient pas trop différents). L'introduction de la contribution du film de sulfure de fer fournit ainsi une explication physique pour les valeurs élevées de capacité déterminées lors de l'analyse des résultats à des temps d'exposition courts.

Pour des temps d'exposition plus longs, le modèle ne comprenant que $Z_{film, plane}$ ne donne plus de résultats cohérents, à moins de diminuer le coefficient de la contribution CPE à des valeurs proches de 0.5, ce qui n'a pas de signification physique. Il est donc nécessaire d'introduire la contribution du film

poreux $Z_{\text{film porous}}$ afin d'expliquer la droite à 45° du diagramme de Nyquist. Le modèle complet avec les deux contributions de film (Figure 54) a donc été utilisé pour analyser les résultats d'impédance à des temps d'exposition plus longs. Cependant, en raison du nombre élevé de paramètres réglables et des constantes de temps proches entre les différents composants du système, d'excellents résultats d'ajustement peuvent être obtenus avec divers ensembles de paramètres. Il est donc nécessaire de fixer plusieurs paramètres à des valeurs constantes. En particulier, les deux coefficients CPE ont été fixés à 0,73 (CPE_a) et 0,89 (CPE_{plane}), c'est-à-dire aux mêmes valeurs que celles déterminées pour les expositions courtes. De même, la résistance de transfert de charge a été limitée à une plage comprise entre 400 à 500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Ce choix sera justifié au chapitre 5, grâce à la comparaison avec les mesures de perméation d'hydrogène. Des illustrations de la précision d'ajustement sont données sur la Figure 55, pour les données expérimentales obtenues après 437 et 572 heures d'exposition.

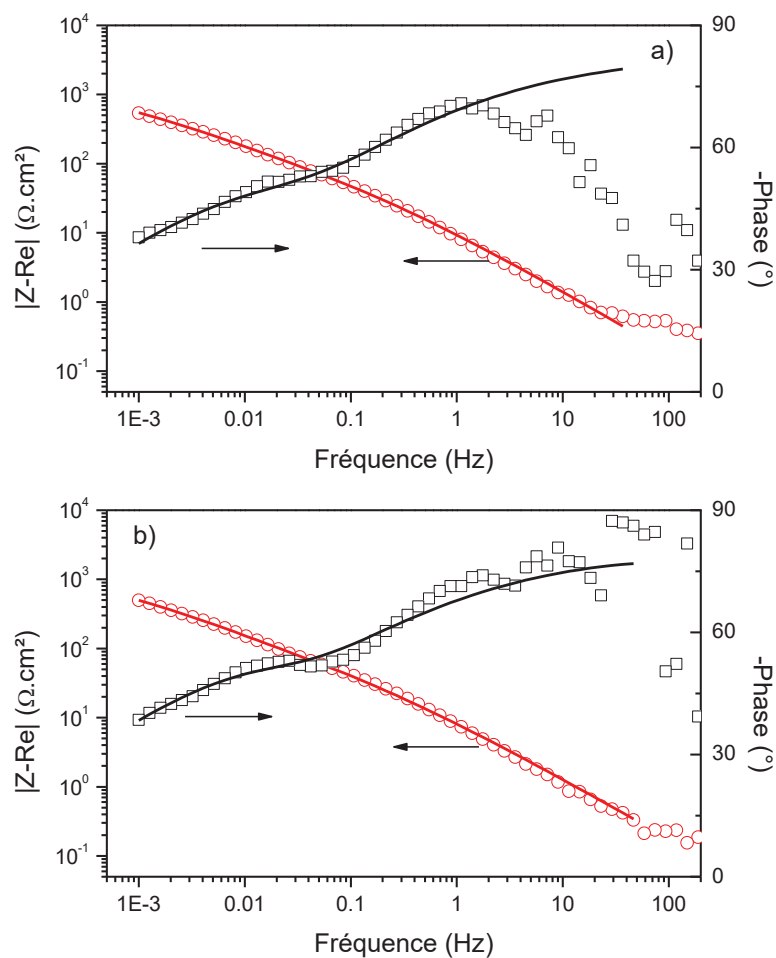


Figure 55 : Comparaison entre les expériences (symboles ouverts) et l'impédance ajustée (lignes) mesurées après 437 heures (a) et 572 heures (b) d'exposition, en utilisant le circuit équivalent de la Figure 54.

Finalement, les évolutions temporelles de R_t et J_{corr} sur tout le temps d'immersion sont reportées sur la Figure 56.

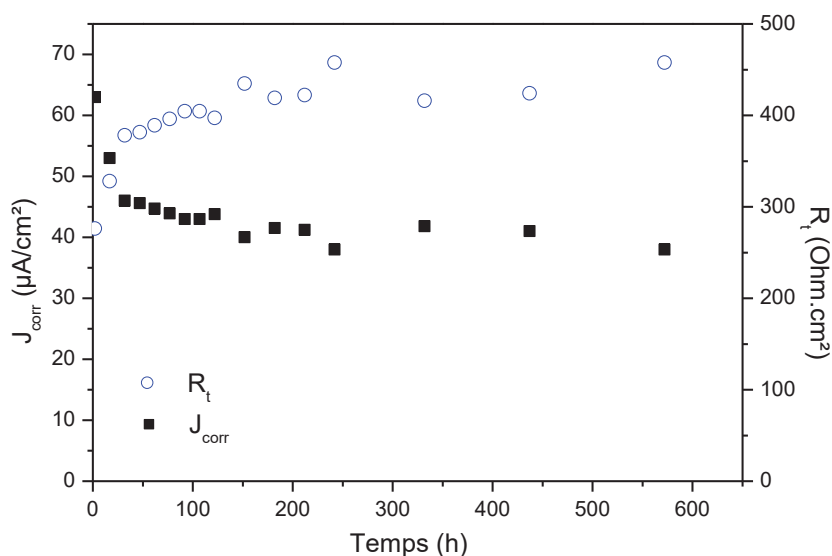


Figure 56 : Evolution de R_t et J_{corr} avec le temps. R_t déterminés par ajustement de paramètres avec le modèle de la Figure 54.

Compte tenu du temps total d'exposition, une densité moyenne de courant de corrosion de $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a été obtenue, correspondant à une vitesse de corrosion moyenne d'environ $530 \mu\text{m}/\text{an}$. Cette valeur est en très bon accord avec les mesures de perte de masse effectuées sur les coupons de corrosion, présentant une vitesse de corrosion de $490 \mu\text{m}/\text{an}$. Ce résultat confirme également qu'il semble raisonnable d'avoir restreint les valeurs de R_t dans la gamme $400\text{-}500 \Omega\cdot\text{cm}^2$ lors de l'ajustement de l'impédance à des temps d'exposition longs.

Il convient de noter que pour ce type de comportement anodique avec une étape intermédiaire d'adsorption, la résistance de polarisation déterminée par polarisation linéaire (LPR) ou par la limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance ne doit pas être utilisée pour l'évaluation des vitesses de corrosion avec la relation de Stern et Geary, puisqu'elle ne coïncide pas avec la résistance de transfert de charge. Certains travaux de la littérature qui utilisent donc des mesures de LPR pour évaluer la corrosion en milieu H_2S sont sans doute erronés.

La courbe d'évolution de la capacité de double couche sur toute la durée de l'essai est présentée à la Figure 57. Comme montré pendant les premières heures de l'essai, la capacité augmente au cours de l'essai jusqu'à environ $60 \text{ mF}/\text{cm}^2$ à la fin de l'essai. Même si les observations MEB ne permettent pas de déterminer la surface de la couche de sulfure de fer, il est tout à fait clair que la surface exposée est extrêmement élevée (Figure 36). Les discontinuités observées dans l'évolution temporelle de la capacité présentée à la Figure 57, peuvent être attribuées à l'effritement de la couche de sulfure de fer peu adhérente, d'autant plus que l'électrode est installée verticalement.

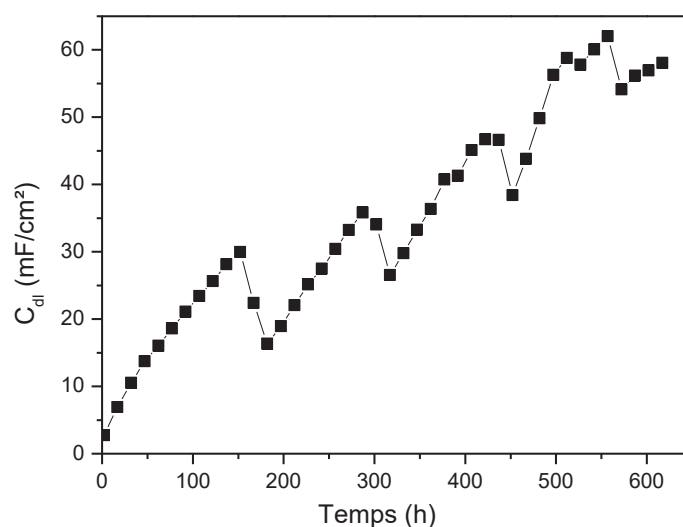


Figure 57 : Evolution de la capacité de la double couche C_{dl} sous 1bar de H_2S en absence de O_2 dans la solution modèle.

Les autres paramètres du modèle d'impédance n'ont pas été analysés en détail car ils ont moins d'intérêt direct pour la corrosion. Cependant, on peut remarquer qu'à des temps d'exposition courts, la contribution de la partie électrode poreuse (Equation (80)) sur l'impédance du film est négligeable, probablement du fait que la couche de sulfure de fer n'est pas encore suffisamment épaisse et poreuse. Ce nouveau modèle proposé est cohérent avec les données de la littérature, tout en donnant de nouvelles explications sur certains résultats. Pour des temps d'immersion courts, lorsqu'il n'y a pas de formation de film ou lorsque le film de sulfure de fer reste suffisamment mince, la surface du fer se comporte comme une électrode plane. Il en résulte des valeurs élevées de capacité, tandis que la contribution faradique est dominée par les réactions anodiques avec un intermédiaire adsorbé, comme proposé par Ma *et al.* [97,98]. Le même modèle permet également d'expliquer les résultats de Veloz *et al.* [103], et il donne un sens physique pour les valeurs de capacité élevées obtenues dans cette étude. Pour des temps d'exposition plus longs, on observe un aplatissement des diagrammes d'impédance, tendant vers une droite de 45°. Pour ce système, où l'impédance est dominée par les réactions anodiques et pour lesquelles les espèces réactives sont disponibles à une concentration élevée dans la solution, il est peu probable qu'une limitation de la diffusion se produise. Le comportement électrode poreuse, associé à la couche de sulfure de fer conductrice formée à la surface de l'électrode, donne une explication physique de l'impédance observée.

Bien que cela puisse sembler assez compliqué, ce modèle d'impédance présente encore plusieurs hypothèses simplificatrices. Tout d'abord, comme dans le développement original du modèle de ligne de transmission par De Levie, on considère que la chute ohmique le long des pores est négligeable. On considère également qu'il n'y a pas de gradient de concentration axiale à l'intérieur des pores. Ensuite,

dans l'expression utilisée pour l'impédance du film (équation (81)), les pores où le terme \coth joue un rôle (c'est-à-dire différent des deux cas limitatifs décrits ci-dessus) sont négligés. Cela signifie que l'équation (81) représente correctement des situations où le film de sulfure de fer se comporte comme une électrode plane ou comme une électrode poreuse, ou les deux en parallèle. Mais il présente certaines faiblesses lorsque la géométrie des pores est telle que les simplifications de la fonction \coth ne sont pas valides (c'est-à-dire que la valeur de l'argument n'est ni proche de zéro ni proche de l'infini). Une approche plus robuste pour décrire l'impédance de ce film consisterait à envisager une distribution des tailles de pores. Ce type d'approche est souvent utilisé pour les applications de stockage d'énergie, où les électrodes poreuses sont utilisées pour maximiser les densités de courant [113–116]. Les approches du circuit équivalent deviennent alors inappropriées et des résolutions numériques sont nécessaires. La validité de ces hypothèses sera discutée plus en détail après comparaison des données électrochimiques avec des mesures de perte de masse et de perméation d'hydrogène, au chapitre 5.

2.4.4 Analyse des mesures de SIE en présence de 500 ppb de O_2 sous 1 bar de H_2S

L'évolution des diagrammes d'impédance sous 1 bar de H_2S en présence de 500 ppb de O_2 est présentée à la Figure 58. On observe que pour les premières heures de l'essai les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive à moyennes fréquences et d'une seconde boucle assimilable à une droite à 45° en basses fréquences, similairement aux essais en absence de O_2 dans la solution-modèle sous 1 bar de H_2S . Aux temps plus longs, on observe une nette décroissance de la seconde boucle qu'on a du mal à distinguer de la première, jusqu'à sa disparition complète à la fin de l'essai, où le diagramme de Nyquist semble traduire un chevauchement de deux boucles capacitives. En utilisant le modèle développé dans le paragraphe précédent, les mesures de SIE obtenus dans la solution-modèle sous 1 bar de H_2S , avec une pollution continue d'environ 500 ppb de O_2 ont été analysées. L'analyse des mesures de SIE par le modèle développé au paragraphe précédent montre une très bonne corrélation entre l'impédance expérimentale et le modèle (Figure 58).

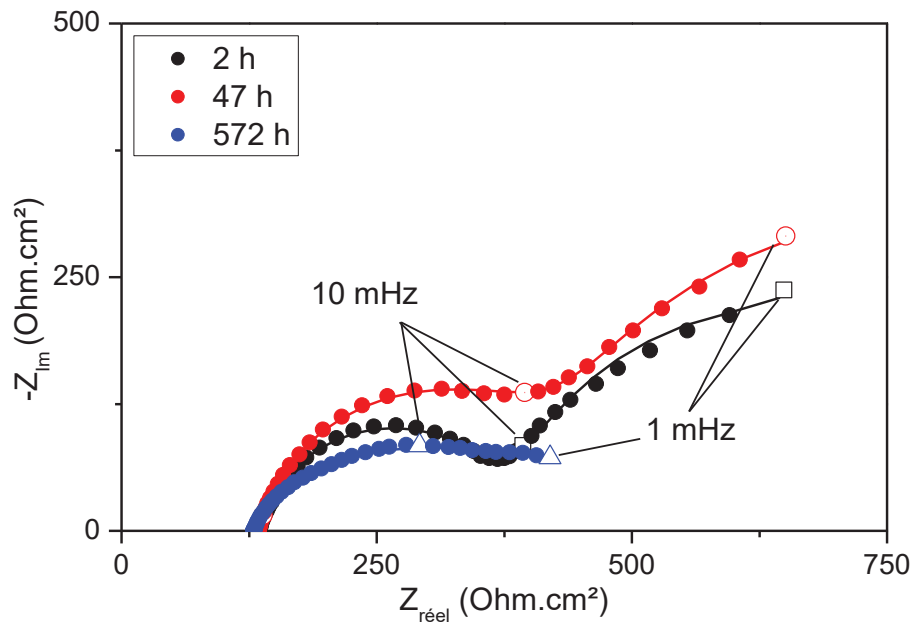


Figure 58 : Evolution des diagrammes d'impédance sous 1 bar d' H_2S en présence d'une pollution par l' O_2 . Comparaison avec les diagrammes simulés.

L'évolution temporelle de la résistance de transfert de charge R_t , extraite de l'analyse des diagrammes SIE et celle de la densité de courant de corrosion J_{corr} correspondante, sont présentées à la Figure 59. Nous observons une certaine similitude sur l'évolution de R_t et J_{corr} pendant les premières heures de l'essai comparée aux essais en absence de O_2 (Figure 56 et Figure 59). Puis on observe une diminution graduelle de R_t (augmentation de J_{corr}) et par conséquent une augmentation de la vitesse de corrosion. Cette évolution de J_{corr} et R_t coïncident avec la diminution du pH de la solution d'essai (Figure 12). La densité de courant de corrosion moyenne obtenue à partir de l'analyse des mesures de SIE est de $73 \mu A/cm^2$ soit environ $850 \mu m/an$ de vitesse de corrosion. Cette valeur est en très bon accord avec les mesures de perte de masse effectuées sur les coupons de corrosion, présentant une vitesse de corrosion de $900 \mu m/an$. Ce résultat confirme également que le modèle développé semble adéquat pour l'analyse de la corrosion du fer en milieu H_2S , aussi bien présence qu'en absence de O_2 .

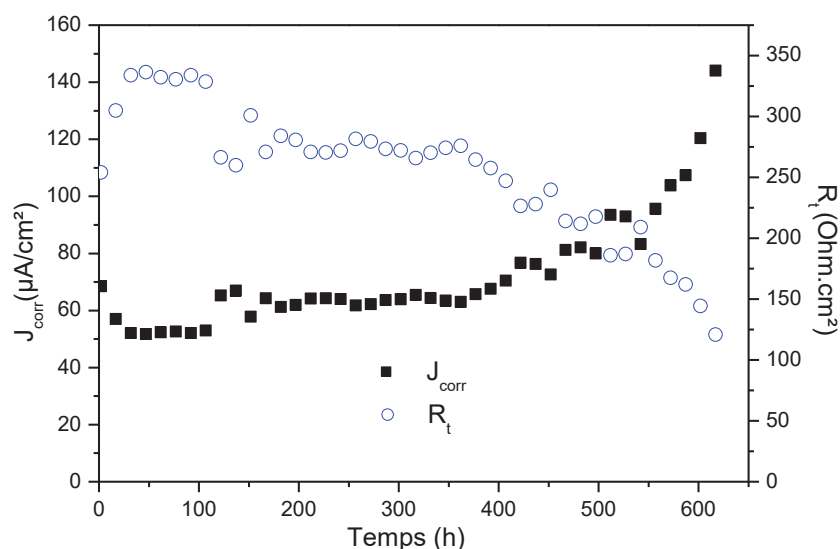


Figure 59 : Evolution de R_t et J_{corr} du fer pour essai sous 1 bar H_2S en présence de 500 ppb de O_2 dans la solution-modèle.

L'évolution temporelle de la capacité de la double couche C_{dl} est présentée à la Figure 60. On observe une augmentation de la capacité avec le temps avec également des ruptures abruptes de l'évolution à certains moments, que l'on attribue à l'effritement de la couche de sulfure de fer formée. Toutefois, la valeur maximale de capacité atteinte est d'environ 22 mF/cm², soit environ 3 fois moins que la valeur maximale de capacité observée en absence de O_2 . Qualitativement, il a été constaté en fin d'essai que le dépôt est moins adhérent sur la membrane en présence de O_2 . De plus, on observe une stagnation voire une légère décroissance de la capacité vers la fin d'essai, qui pourrait être associée à l'acidification du milieu d'essai. En effet, la baisse de pH de la solution d'essai pourrait limiter la formation de la couche de sulfure de fer ou à la limite pourrait favoriser la solubilisation de la couche déjà existante.

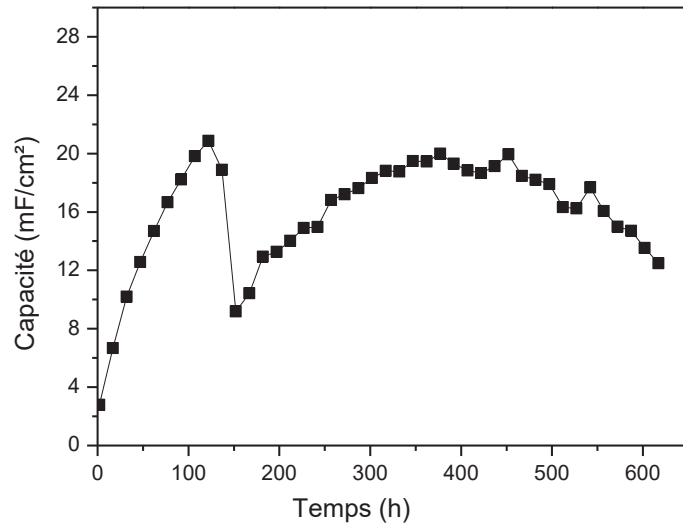


Figure 60 : Evolution de la capacité de la double couche C_{dl} en présence de 500ppb de O_2 sous 1 bar de H_2S dans la solution-modèle

Les effets de l'oxygène sont également observés sur le potentiel d'abandon. Pendant toute la durée d'exposition, le potentiel de corrosion varie dans une plage étroite, entre -690 et -700 mV, par rapport à Ag/AgCl comme le montre la Figure 61 pour l'essai en absence de O_2 . En présence de O_2 le potentiel d'abandon est déplacé légèrement vers des valeurs plus anodiques, la plage de potentiel demeure toutefois étroite (entre -700 et -660 mV vs Ag/AgCl). Cette évolution du potentiel d'abandon vers les valeurs plus anodiques en présence de O_2 , est en accord avec l'évolution du pH observée en présence de O_2 (diminution du pH donc milieu plus oxydant).

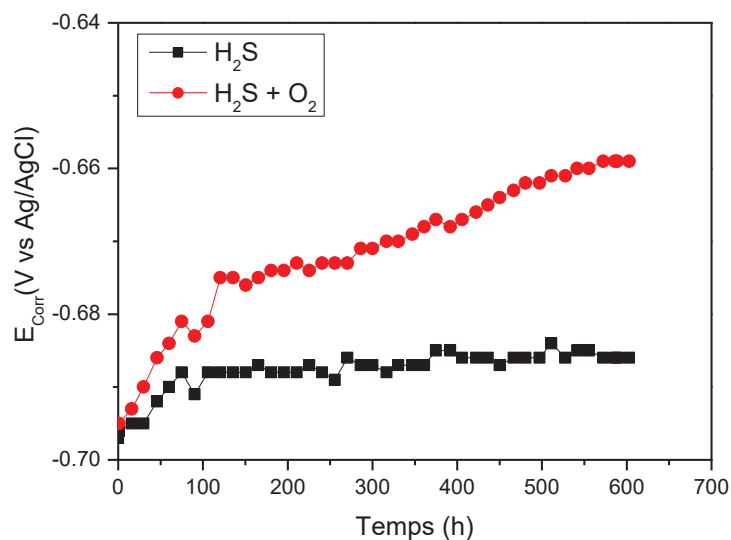


Figure 61 : Evolution des potentiels de corrosion du fer pur E_{corr} tout au long des essais sous 1 bar de H_2S dans la solution modèle avec et sans O_2 .

2.4.5 Analyse des mesures de SIE sous faibles teneurs de H₂S avec et sans O₂ dans la solution-modèle

Des mesures de SIE ont également été effectuées sous faibles teneurs en H₂S, dont un mélange H₂S/N₂ 10% sans et avec oxygène (500 ppb de O₂ dissous), dans la solution-modèle (NaCl 35g/L). Les diagrammes d'impédances pour ces deux conditions à différentes durées d'exposition sont présentées à la Figure 62.

Les allures des impédances obtenues sous les deux conditions (avec et sans O₂) sont proches de celles obtenues sous 1 bar de H₂S. En effet pour les temps courts les diagrammes de Nyquist sont constitués pour les deux conditions d'une boucle capacitive en moyennes fréquences et d'une droite à 45° à plus basses fréquences. Par contre pour les temps d'exposition longs, on observe en absence d'oxygène un aplatissement des diagrammes, vers une droite à 45°, traduisant l'effet d'électrode poreuse. L'analyse des mesures de SIE obtenue par le modèle développé au paragraphe précédent montre une bonne corrélation entre les diagrammes d'impédance expérimentaux et les diagrammes d'impédance ajustés (Figure 62), ce pour les deux conditions. Pour les temps longs, et comme précédemment sous 1 bar d'H₂S, certains paramètres ont été fixés pour les ajustements (α du CPE compris entre 0,7 et 1, et R_t en absence de O₂ compris entre 800 et 1200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) compte tenu de la présence de plusieurs points de convergence.

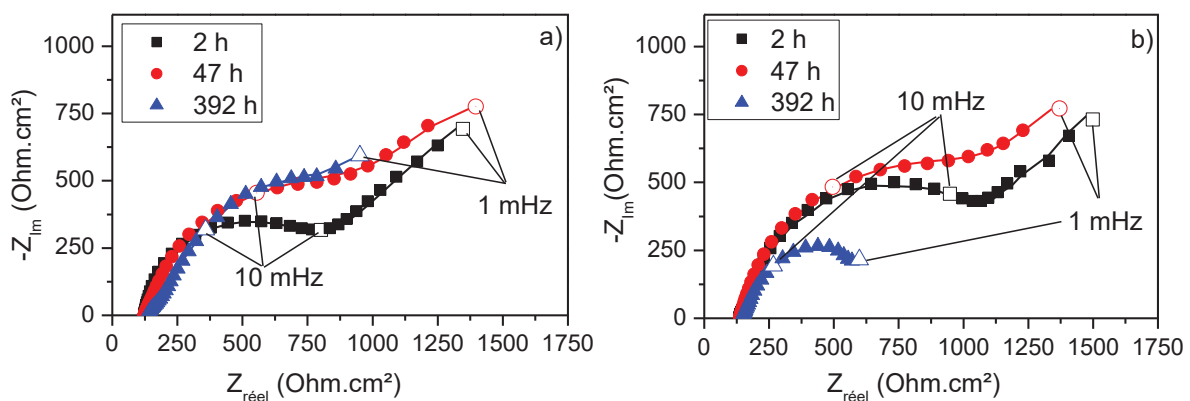


Figure 62 : Evolution des diagrammes d'impédance sous 100 mbar d'H₂S a) sans O₂ et b) avec O₂. Comparaison avec les diagrammes simulés.

A partir de l'analyse des mesures de SIE, une évolution temporelle des vitesses de corrosion instantanées sous les deux conditions, avec et sans O₂ a été calculée et présentée à la Figure 63. On observe une allure similaire à celle observée sous plus forte teneur en H₂S, avec une vitesse de corrosion qui diminue pendant les premières heures dans les deux conditions, puis se stabilise pour l'essai sans oxygène, alors qu'elle augmente graduellement en présence de l'oxygène. L'augmentation de la vitesse de corrosion en présence de O₂ est également attribuée à la diminution de pH de la solution d'essai (chapitre 2) comme ce fut le cas sous 1 bar de H₂S. Les vitesses de corrosion

moyennes obtenues sont en bon accord avec les mesures de vitesse de corrosion par perte de masse ; de l'ordre de 240 $\mu\text{m}/\text{an}$ (280 $\mu\text{m}/\text{an}$ par perte de masse) en absence de O_2 , et d'environ 400 $\mu\text{m}/\text{an}$ (500 $\mu\text{m}/\text{an}$ par perte de masse) en présence d'une pollution continue par O_2 .

L'évolution temporelle de la capacité de double couche, pour les deux conditions d'essai (avec et sans O_2) est présentée à la Figure 64. Nous observons sans grande surprise une augmentation graduelle de la capacité pour les deux conditions d'essai, associée au développement de la couche de produits de corrosion. Par contre il n'y a pas de rupture abrupte sur l'évolution temporelle de la capacité comme ce fut le cas pour l'essai sous 1 bar de H_2S . Deux hypothèses peuvent être suggérées pour expliquer cette augmentation continue de capacité : soit le dépôt est plus adhérent sous faible teneur de H_2S , soit la formation du dépôt est plus lente, par conséquent les contraintes internes dans dépôt pour le temps d'exposition considéré ne sont pas suffisantes pour provoquer sa rupture. Cette dernière hypothèse semble plus plausible.

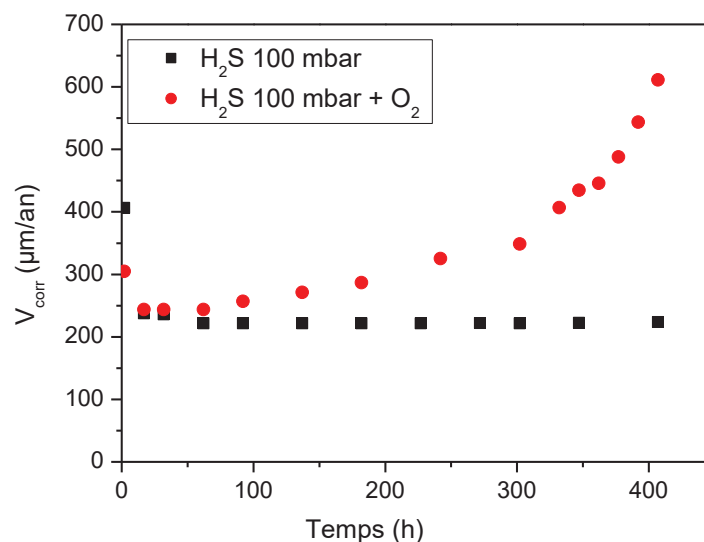


Figure 63 : Evolution temporelle des vitesses de corrosion V_{corr} du fer, déduite de l'analyse des mesures de SIE, sous 100 mbar d' H_2S avec et sans O_2 .

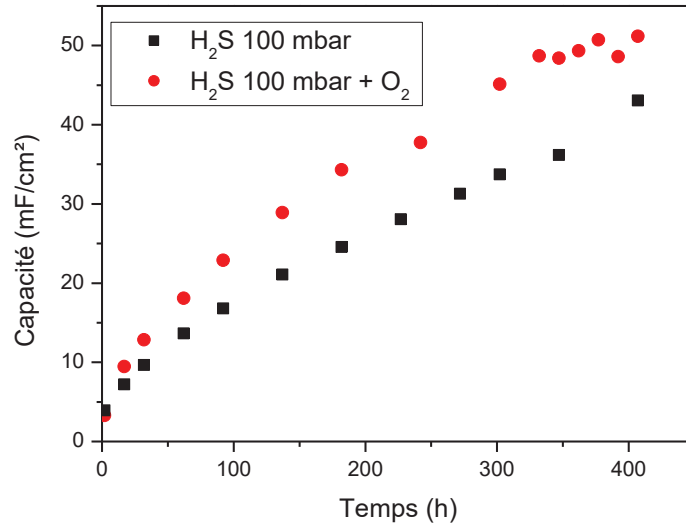


Figure 64 : Evolution temporelle des capacités de la double couche sous 100 mbar d' H_2S avec et sans O_2 .

Des mesures de SIE ont également été effectuées sous plus faibles teneurs en H_2S (H_2S/N_2 10 mbar et H_2S/N_2 1 mbar) avec et sans O_2 dans la solution-modèle. Les diagrammes de Nyquist des mesures SIE sous ces différentes conditions d'essai sont présentés aux Figure 65, et Figure 66.

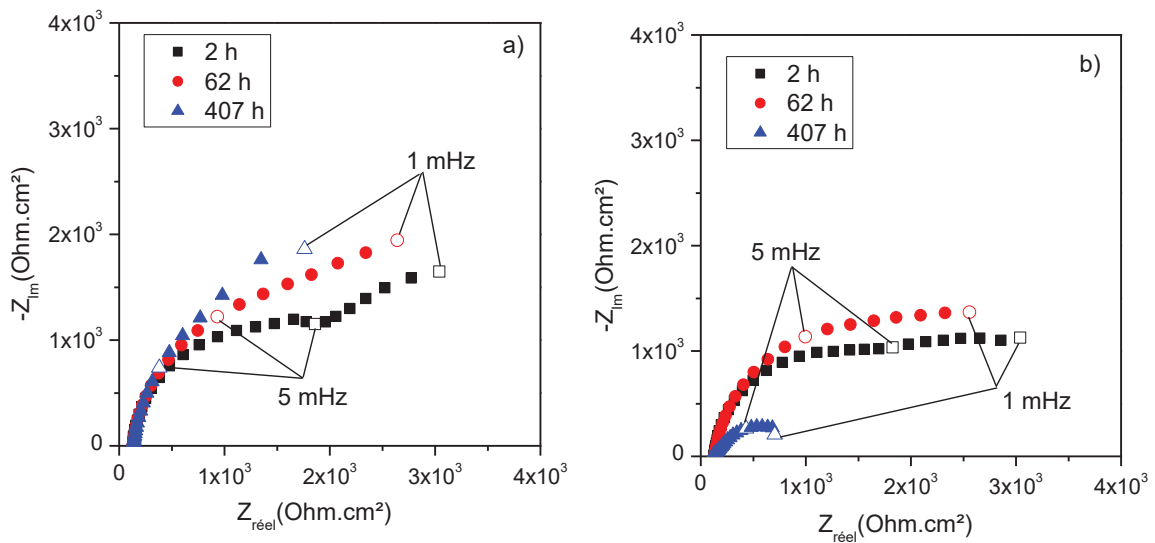


Figure 65 : Evolution des diagrammes d'impédance du fer dans la solution-modèle sous 10 mbar d' H_2S a) sans O_2 , b) avec O_2 .

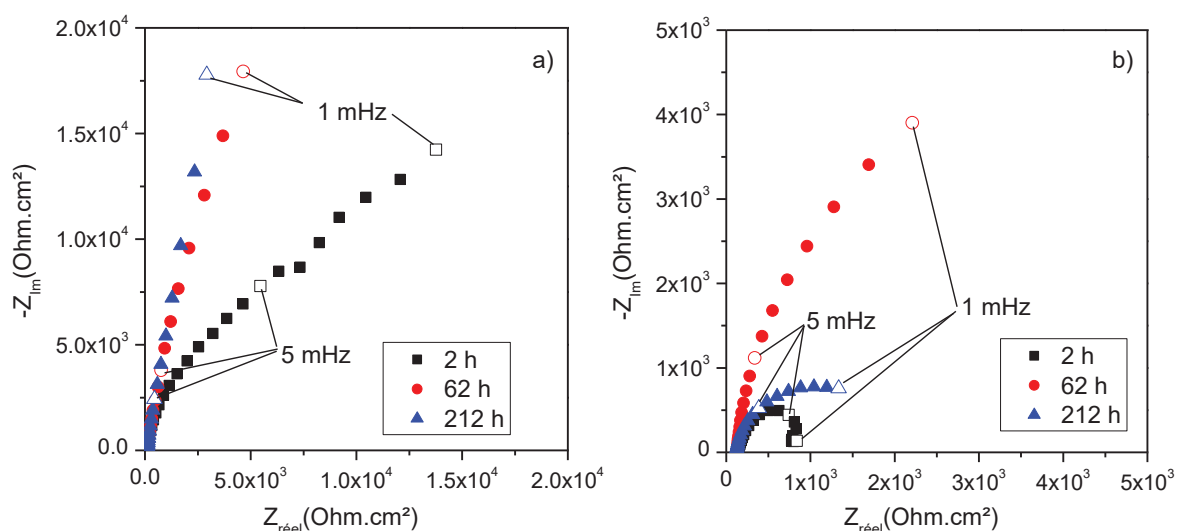


Figure 66 : Evolution des diagrammes d'impédance du fer dans la solution-modèle sous 1 mbar d' H_2S
 a) sans O_2 , b) avec O_2 .

Pour chacune des conditions d'essai, on observe que le diagramme de Nyquist pour l'essai avec O_2 , a sensiblement la même allure que le diagramme de Nyquist pour l'essai sans O_2 aux premières heures de l'essai (exception faite à 1 mbar de H_2S). Des différences apparaissent au fur et à mesure et se font de plus en plus grandes avec le temps, jusqu'à l'obtention de diagrammes de Nyquist complètement différents en fin d'essai entre l'essai en présence de O_2 et l'essai en son absence. Ces différences illustrent clairement l'effet de traces d'oxygène sur la corrosion en milieu H_2S .

L'analyse plus complète des mesures de SIE sous ces dernières conditions n'a pas encore été effectuée et fait partie des perspectives de notre étude. Toutefois, il est observé que le diamètre de la première boucle capacitive pour toutes les teneurs en H_2S , est plus petit en présence de O_2 comparé à l'essai correspondant en absence de O_2 , suggérant ainsi une vitesse de corrosion plus élevée en présence de O_2 .

Nous observons également sous faibles teneurs en H_2S , que l'évolution des potentiels d'abandon tout au long des essais reste dans une plage étroite de potentiel : entre -720 et -640 mV vs Ag/AgCl pour 100 mbar de H_2S , -740 et -680 mV vs Ag/AgCl pour 10 mbar de H_2S , et -780 et -700 mV vs Ag/AgCl pour 1 mbar de H_2S (Figure 67). Le potentiel d'abandon est assez stable (autour de la borne inférieure) pour les essais en absence de O_2 . En présence de O_2 , le potentiel d'abandon évolue doucement vers les valeurs plus anodiques jusqu'à atteindre la borne supérieure du potentiel en fin d'essai, en accord avec les courbes d'évolution du pH des différents milieux d'essai présentées au chapitre 2.

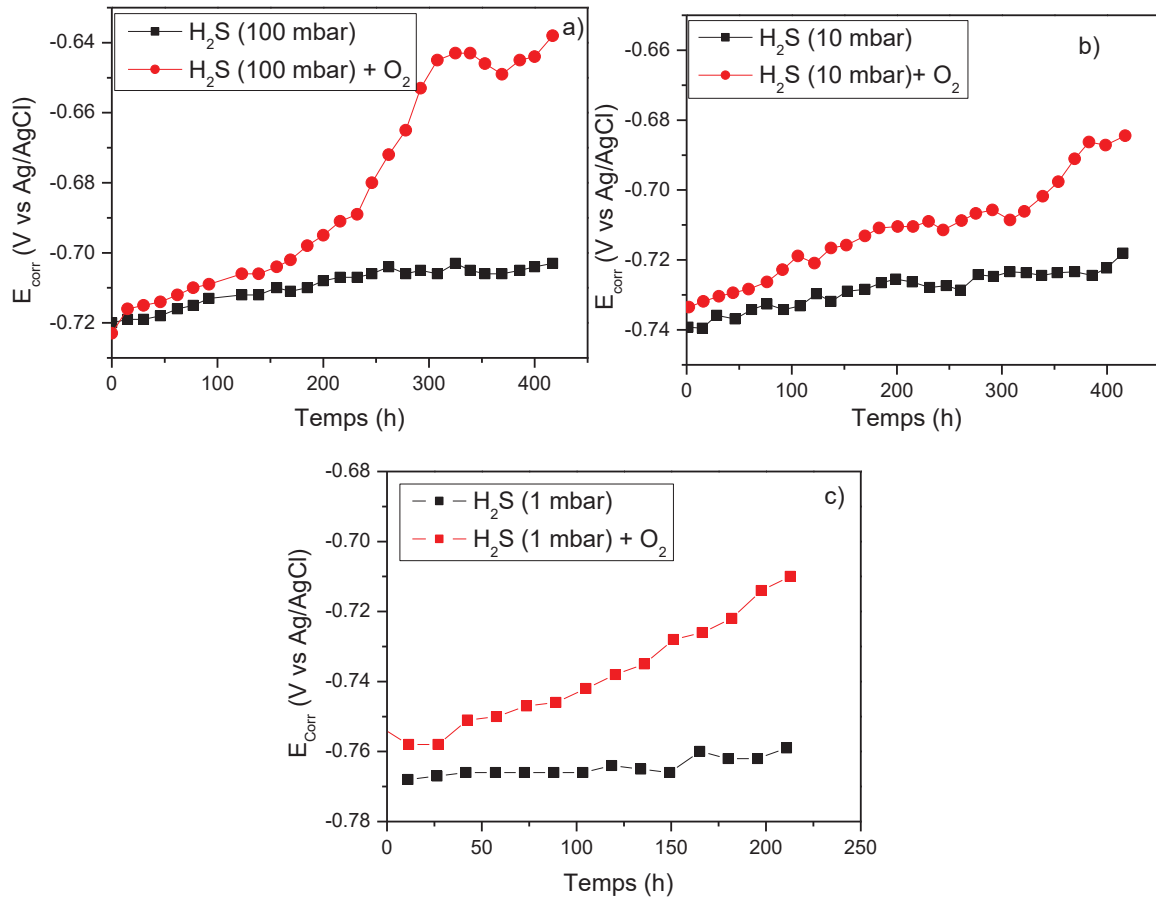


Figure 67 : Evolution du potentiel d'abandon du fer dans la solution-modèle a) sous 0.1 bar de H_2S b) sous 10 mbar de H_2S , c) sous 1 mbar de H_2S , avec et sans O_2 .

3 Conclusion

Les effets d'une pollution continue par les traces d'oxygène sur la corrosion du fer pur en milieu H_2S ont été étudiés dans une solution-modèle NaCl (35 g/L) et dans la solution NACE A, premièrement sous 1 bar de H_2S , puis à des teneurs plus faibles (0.1 bar, 10 mbar et 1 mbar) dans la solution modèle pendant 3 à 4 semaines. Les traces d'oxygène ont été introduites de manière continue dans la phase gazeuse à une pression partielle d'environ 13 mbar correspondant à 500 ppb en masse d'oxygène dissous à l'équilibre.

On observe, en présence d'oxygène et sous 1 bar de H_2S , une augmentation de la vitesse de la corrosion d'un facteur d'environ deux, autant dans la solution-modèle que dans la solution NACE A, pour 3 à 4 semaines d'exposition. Des différences sont également observées sur la morphologie et l'homogénéité des dépôts de corrosion, avec plus d'oxydes, de soufre élémentaire et de certains sulfures de fer en présence de O_2 . Dans les deux conditions d'essai (avec et sans O_2), la caractérisation DRX montre que la mackinawite est le dépôt de corrosion majoritaire. L'acidification de la solution d'essai (chapitre 2) est la cause la plus probable de l'augmentation de la vitesse de corrosion en présence de O_2 . Toutefois cette suggestion n'est vraie que pour les essais dans la solution-modèle, puisque dans la solution NACE A, l'acidification de la solution d'essai en présence de O_2 n'est pas significative à cause de la stabilisation du pH par la présence des acétates dans le milieu d'essai (effet tampon). Il est en effet plus probable que d'autres produits de la réaction H_2S-O_2 jouent un rôle important dans l'augmentation de la corrosivité de la solution, en contribuant directement aux réactions électrochimiques d'électrode ou en modifiant la protectivité des dépôts de corrosion formés à la surface du métal.

Sous plus faibles teneurs en H_2S dans la solution-modèle (<1 bar), les vitesses de corrosion du fer pur ont été également évaluées par perte de masse. On a observé dans tous les cas (1, 10, 100 mbar de H_2S), une augmentation de la vitesse de corrosion en présence de O_2 parfois par un facteur supérieure à 10, comparé aux essais en absence de O_2 correspondants.

La corrosion du fer pur en milieu H_2S a également été étudiée par les méthodes électrochimiques telles que le tracé des courbes de polarisation cathodique sur électrodes à disque tournant, et les mesures d'impédance électrochimique sur la face d'entrée des membranes de perméation en fer pur. On note en présence de O_2 et sur l'acier inoxydable 316L, l'apparition sur les courbes de polarisation cathodiques d'une vague supplémentaire attribuée à la réduction de l'oxygène, qui n'est toutefois pas visible sur un échantillon de fer pur ou d'acier au carbone (1020) car les potentiels de corrosion de ces derniers se trouvent à des valeurs de potentiel plus négatives. Le courant de plateau caractéristique de la réduction directe de H_2S , baisse légèrement en présence de O_2 . Ceci pourrait être la conséquence d'une consommation partielle de H_2S par réaction avec l'oxygène.

Enfin, un modèle d'impédance a été développé, avec deux contributions distinctes: i / une impédance anodique faradique d'une réaction en deux étapes avec transfert de charge et adsorption-désorption et ii / l'impédance du film de sulfure de fer (mackinawite) conducteur et hautement poreux. Ce modèle d'impédance est entièrement compatible avec les propositions antérieures de la littérature, et sa signification physique est maintenant bien établie. L'impact principal de ce film poreux conducteur est d'induire des valeurs extrêmement élevées de capacité de la double couche, en raison de l'énorme augmentation de la surface effective qui peut atteindre près de 600 fois celle de la surface géométrique de l'électrode métallique. Cette capacité très élevée réduit également sensiblement la sensibilité des mesures d'impédance à haute fréquence, pour lesquelles le bruit expérimental est du même ordre que l'impédance jusqu'à des fréquences de quelques dizaines de Hz.

L'analyse des données d'impédance a été utilisée afin de déterminer l'évolution dans le temps de la résistance de transfert de charge, à partir de laquelle la densité de courant de corrosion a été directement estimée. Les vitesses de corrosion évaluées à partir des données d'impédance sont en bon accord avec les mesures de perte de masse. De plus l'évaluation par SIE à plusieurs temps d'exposition montre que l'augmentation de la vitesse de corrosion en présence de O_2 n'est pas immédiate et semble suivre la variation du pH associée à la pollution par l'oxygène.

Chapitre 4 : Etude du chargement en hydrogène dans les aciers

Le but de ce chapitre est d'étudier le chargement en hydrogène dans le fer pur en solution aqueuse saturée par différentes teneurs en H₂S et éventuellement polluée en continu par des traces d'oxygène à pression et température ambiantes. L'objectif principal est d'étudier l'effet de l'oxygène sur l'absorption de l'hydrogène dans l'acier en milieu H₂S, phénomène préalable à la fragilisation par l'hydrogène. La première partie de ce chapitre est consacrée à une étude bibliographique brève du chargement en hydrogène des aciers, dans le contexte de la production du pétrole et du gaz. Dans cette partie les mécanismes de chargement en hydrogène sont décrits, ainsi que les différents paramètres susceptibles d'affecter ce phénomène, y compris une pollution en continu par des traces d'oxygène. La seconde partie de ce chapitre concerne l'étude expérimentale. La perméation électrochimique s'est imposée comme méthode de choix pour l'étude du flux d'hydrogène au travers de la membrane métallique.

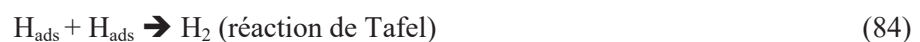
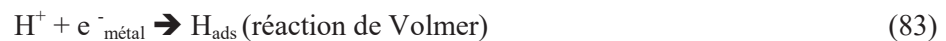
1 Etude Bibliographique

1.1 Introduction

L'interaction entre les matériaux métalliques et les environnements pétroliers riches en gaz acides (H_2S et CO_2) est bien souvent la cause de la détérioration de ceux-ci. La fragilisation par l'hydrogène est une des causes de ruptures souvent brutales des matériaux en service dans de tels environnements. Elle est liée au chargement en hydrogène dans l'acier. En effet, en milieu acide, les protons sont réduits à la surface de l'acier lors du processus de corrosion, et produisent de l'hydrogène qui peut s'introduire dans l'acier. Cette réaction de chargement est largement facilitée en présence de H_2S . L'absorption et la diffusion de l'hydrogène dans l'acier conduisent à une interaction entre ce dernier et la microstructure de l'acier et peuvent induire une dégradation des propriétés mécaniques de l'acier, parfois jusqu'à ruptures. Il existe dans la littérature de nombreux documents de synthèse qui décrivent le chargement en hydrogène dans les aciers [5,117,118]. Dans la première partie de ce chapitre consacrée à l'étude bibliographique du chargement en hydrogène dans les aciers, nous allons nous contenter de décrire l'essentiel des éléments utiles pour l'analyse de nos résultats expérimentaux.

1.2 Mécanisme de chargement de l'hydrogène dans l'acier

Lors du processus de corrosion des aciers en milieu acide, les réactions électrochimiques principales sont la dissolution anodique du fer et la réduction du proton. La réduction du proton telle que présentée au chapitre 3 n'est qu'une approche simplifiée du phénomène réel se déroulant à la surface de l'acier qui peut comprendre plusieurs étapes élémentaires. La première étape, de nature électrochimique, consiste en la réduction du proton en un atome d'hydrogène adsorbé (H_{ads}) à la surface de l'acier. Il s'agit de la réaction de Volmer (réaction (83)). Cet atome d'hydrogène adsorbé, qui se présente en fait très probablement sous une forme de complexe adsorbé, éventuellement sulfuré, peut ensuite subir plusieurs réactions. Il peut par exemple se combiner avec un hydrogène adsorbé voisin et dégager du dihydrogène selon la réaction de Tafel, purement chimique (réaction (84)). Mais cet hydrogène adsorbé peut aussi interagir avec un proton en solution suivant la réaction (réaction (85)) pour former également du dihydrogène (réaction d'Heyrovsky). Ces deux réactions donnent lieu à la formation de dihydrogène en surface de l'acier, qui est d'abord présent à l'état dissous dans le milieu liquide, puis très rapidement sous forme gazeuse en raison de la faible solubilité de l'hydrogène dans l'eau. Néanmoins, une autre voie est possible pour l'hydrogène, cette fois vers le métal (réaction (86)) : c'est le phénomène de chargement.





Ce m\acute{e}canisme traditionnel de transfert de l'hydrog\`ene dans l'acier peut \^etre r\`esum\`e sur le sch\`ema ci-dessous [119].

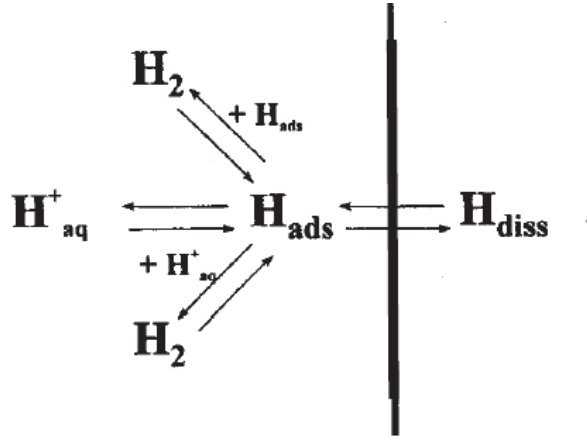


Figure 68 : M\acute{e}canisme classique de r\`eduction du proton suivie de la recombinaison ou de l'absorption de l'hydrog\`ene par l'acier [118].

Certains chercheurs ont toutefois envisag\`e un autre m\acute{e}canisme de transfert de l'hydrog\`ene dans l'acier [120–123]. Ils consid\`erent la p\`en\`etration directe du proton depuis la solution de chargement jusque dans l'acier :



Cette r\`eaction pourrait se produire directement ou plus vraisemblablement par l'interm\`ediaire d'un complexe adsorb\`e instable qui pourrait r\`eagir avec le proton en solution et favoriser ensuite son introduction dans l'acier.

1.3 Effet du H₂S sur le chargement en hydrog\`ene dans l'acier

De nombreux auteurs ont \xe9tudi\`e les effets de la pr\`esence de certaines esp\`eces hydrog\`enantes en solution, et ont constat\`e une augmentation significative du chargement en hydrog\`ene dans les m\`etaux en pr\`esence de ces compos\`es [81,119,123–125]. Par exemple, les \xe9tudes de Zakroczymski sur l'effet du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du s\`el\`enium et du tellurium [124] ; celles de Bockris sur l'effet des ions cyanure et iodure [119]; les travaux de Berkowitz et Horowitz ; et aussi de Le Boucher pour les effets du H₂S [81,123]. Le H₂S fait donc partie de ces esp\`eces favorisant significativement le chargement en hydrog\`ene dans les aciers [95,121,122,126–131]. Trois grandes th\`eories existent dans la litt\`erature sur le chargement en hydrog\`ene dans les aciers et sur l'effet du H₂S. Une premi\`ere th\`eorie selon laquelle l'H₂S empoisonnerait la surface de l'acier en limitant la r\`eaction de recombinaison de

l'hydrogène adsorbé (réaction (84)) a été postulée pour expliquer cet effet sur la pénétration de l'hydrogène dans l'acier [119,125]. Cette théorie a toutefois été contredite par des expériences de perméation qui ont montré le caractère réversible du processus d'entrée de l'hydrogène dans l'acier.

La seconde théorie développée par Frumkin est le mécanisme d'entrée directe de l'hydrogène de type effet tunnel [132]. Il s'avère toutefois difficile avec ce mécanisme d'expliquer l'effet des ions en solution.

La troisième hypothèse acceptée de nos jours est l'action directe des certains adsorbats (sulfurés par exemple) qui peuvent former un complexe intermédiaire plus favorable à la pénétration de l'hydrogène dans l'acier que l'hydrogène adsorbé seul [121–123,133]. Ces adsorbats sulfurés peuvent être considérés comme des catalyseurs d'une réaction cathodique protonique, favorisant l'adsorption du proton. Crolet a ainsi proposé un mécanisme pour les milieux H₂S combinant l'effet des adsorbats sulfurés et le mécanisme de transfert direct de proton (87) conformément aux réactions suivantes :



Ces réactions sont illustrées sur la Figure 69.

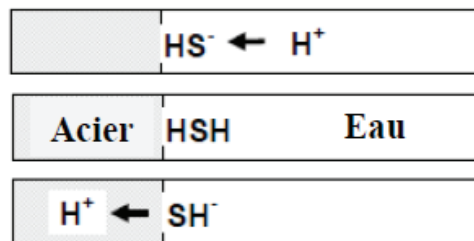


Figure 69 : Illustration de la catalyse du transfert de protons par des adsorbats de sulfure HS⁻ [5]:

Ainsi comme explicité plus haut, l'H₂S peut être considéré comme un promoteur d'entrée de l'hydrogène dans le métal, qui n'entrave pas la réaction de recombinaison (Tafel) mais se produit en parallèle à celle-ci. Cette étape de transfert entre la surface et la subsurface est par ailleurs réversible, si bien que lorsque la concentration en hydrogène dissous dans l'acier devient grande par rapport à la teneur (ou à l'activité chimique) en hydrogène dans la solution de chargement (ou milieu corrosif), il y a dégazage, comme constaté expérimentalement par Crolet [134].

En résumé, l'étude du mécanisme de chargement de l'hydrogène dans l'acier montre que les espèces adsorbées en surface et leurs capacités à interagir avec les protons semblent jouer un rôle capital sur le chargement. La nature des espèces adsorbées doit donc avoir un effet important sur le chargement. Ainsi, la présence de certaines espèces hydrogénantes en solution telles que H₂S, H₃AS, H₃P, HSCN,

sont de nature à favoriser le chargement en hydrogène de l'acier, non seulement à cause de leur caractère acide mais surtout parce que ce sont des espèces qui s'adsorbent facilement à la surface de l'acier et peuvent former des complexes instables avec l'hydrogène. L' H_2S n'empêche pas la recombinaison de l'hydrogène sur la surface du métal, ou du moins n'est pas à lui seul capable d'expliquer le flux important d'hydrogène absorbé par l'acier en sa présence. Le chargement en hydrogène des aciers en milieu H_2S , est ainsi fortement lié aux espèces présentes en surface (adsorbats sulfurés comme H_2S^- , $\text{HS}^- \dots$), et peut donc être influencé par l'adsorption d'autres espèces à la surface ou une adsorption compétitive entre les adsorbats sulfurés et d'autres espèces adsorbées. Il est de ce fait tout à fait légitime de se demander si l'oxygène est susceptible de modifier les espèces adsorbées.

1.4 Autre paramètres influençant le chargement en hydrogène des aciers en milieu H_2S

Outre l'effet des adsorbats sulfurés évoqués aux paragraphes précédents, et par conséquent tous les paramètres physicochimiques intervenant sur le phénomène d'adsorption (pH, T, $P_{\text{H}_2\text{S}}$...), d'autres paramètres peuvent influencer la pénétration de l'hydrogène dans l'acier. En effet, il a été montré que le chargement en hydrogène dans l'acier est fortement lié aux réactions se déroulant à l'interface métal/électrolyte. De ce fait, tout processus susceptible de modifier cette interface peut modifier l'absorption de l'hydrogène. La cinétique des réactions à la surface notamment la réduction du proton et/ou du H_2S joue un rôle important puisque le chargement nécessite de toute façon une étape préalable de réduction d'une espèce hydrogénée (H^+ , H_2O , $\text{H}_2\text{S} \dots$). La présence des dépôts de corrosion peut également modifier l'absorption de l'hydrogène. Comme montré au chapitre précédent sur la corrosion en milieu H_2S , plusieurs types de sulfures de fer différents de par leurs morphologies et leurs propriétés physicochimiques sont susceptibles de se former (mackinawite, pyrite, pyrrhotite...). La présence d'un type de dépôt ou d'un autre, une présence simultanée de plusieurs dépôts, la nature du dépôt (porosité, effet protecteur, épaisseur, conductivité ...) sont des facteurs susceptibles d'influencer la pénétration de l'hydrogène dans l'acier. Par ailleurs, le caractère conducteur de certains dépôts de sulfure, qui sont donc susceptibles d'être le lieu de la réaction cathodique (réduction du proton), qui ne se produit plus sur l'acier, et qui doit alors très certainement ne plus permettre l'entrée d'hydrogène dans l'acier. Pour l'étude du chargement de l'hydrogène dans l'acier, il est donc nécessaire de bien maîtriser les conditions de formation des produits de corrosion, puisque le processus de perméation est très dépendant de ce paramètre.

1.5 Impact de l'oxygène

Dans les chapitres précédents nous avons observé les effets suivants d'une pollution par l'oxygène :

- Augmentation de la vitesse de corrosion.

- Modification de la chimie de la solution avec notamment diminution du pH et formation de certaines espèces soufrées parmi lesquelles les ions sulfates, thiosulfates, sulfites, et le soufre élémentaire.
- Modification de la nature et des caractéristiques morphologiques du dépôt de corrosion.

L'augmentation de la vitesse de corrosion observée en présence de O₂ et présentée au chapitre 3, signifie une augmentation des réactions cathodiques, dont la réduction des protons ; ce qui doit à priori se traduire par une augmentation du chargement en hydrogène du moins pour les membranes minces où il est montré que tout l'hydrogène produit par la réaction cathodique entre dans l'acier [131].

Les produits de la réaction entre H₂S et O₂ observés et présentés au chapitre 2, pourraient bien modifier le processus d'absorption de l'hydrogène dans l'acier. Une étude de Abd Elhamid et *al.*, sur l'effet du thiosulfate et du sulfite sur la vitesse de perméation de l'hydrogène dans le fer soutient cette hypothèse [135]. Il ressort de cette étude que le courant de perméation de l'hydrogène dans l'acier en milieu légèrement acide est augmenté en présence de thiosulfate et de sulfite, mais il est moins marqué dans le cas du sulfite que dans celui du thiosulfate. Il en est de même de la baisse de pH observée. Il a en effet été démontré que la perméation en hydrogène augmente lorsque le pH diminue ; on s'attendrait bien à une augmentation de la perméation en présence de O₂ [128,136].

Puisque le chargement de l'hydrogène dans l'acier en milieu H₂S est lié à la nature des adsorbats sulfurés, on peut donc se demander ce qui adviendrait si la présence de O₂ modifie la nature des espèces adsorbées. En effet, les nouvelles espèces soufre-oxygène formées en solution pourraient s'adsorber de manière compétitive avec les adsorbats sulfurés, et qui pourrait affecter les mécanismes d'absorption de l'hydrogène dans l'acier.

La modification des dépôts de corrosion doivent aussi certainement avoir un impact sur la perméation d'hydrogène, sans qu'on puisse à priori savoir dans quel sens.

1.6 Conclusion intermédiaire

Cette étude bibliographique sur le chargement de l'hydrogène dans l'acier a montré que le processus de chargement de l'hydrogène dans l'acier est fortement lié au phénomène d'adsorption à l'interface métal/électrolyte. Il est montré également que le milieu corrosif, les paramètres physicochimiques (T, pH, P_{H₂S},...) et la présence d'autres espèces capables de s'adsorber sur la surface de l'acier peuvent interférer sur l'absorption de l'hydrogène dans l'acier. Le flux d'hydrogène dans l'acier est aussi modifié par la présence et la nature des dépôts de corrosion. Ainsi, puisque la présence simultanée d'oxygène et de H₂S conduit à plusieurs espèces en solution et modifie ainsi fortement la composition du milieu corrosif, le pH, les dépôts de corrosion, la nature des adsorbats et aussi les mécanismes de corrosion, on peut s'attendre à ce que la présence d'oxygène influence la pénétration de l'hydrogène dans l'acier. On se propose de l'étudier expérimentalement dans la partie suivante du rapport.

2 Etude expérimentale

La perméation d'hydrogène est une méthode expérimentale de choix pour l'étude de la fragilisation par l'hydrogène des aciers. Elle a été utilisée pour mesurer le flux d'hydrogène traversant des membranes d'acier dans de nombreux milieux et pour un grand nombre de métaux. La méthode électrochimique la plus couramment utilisée a été mise au point par Devanathan et Stachurski, dans le but d'étudier la diffusion et la solubilité de l'hydrogène dans le palladium [106]. Elle consiste à exposer une des faces de la membrane métallique à un milieu hydrogénant et à mesurer le flux d'hydrogène traversant la membrane par mesure du courant d'oxydation de l'hydrogène à la face de sortie de la membrane. La perméation électrochimique s'effectuant en solution aqueuse, elle est limitée aux essais réalisés à des températures proches de la température ambiante (sauf à réaliser les essais dans un système permettant de travailler sous pression). Il est d'usage de déposer une couche de palladium sur la face de sortie de la membrane afin de faciliter l'extraction anodique de l'hydrogène sur la face de sortie et d'obtenir des courants anodiques significativement supérieurs à ceux mesurés avant le début du chargement (bruit de fond) [137].

Un schéma de principe simplifié montrant les étapes de la perméation électrochimique est présenté sur la Figure 70.

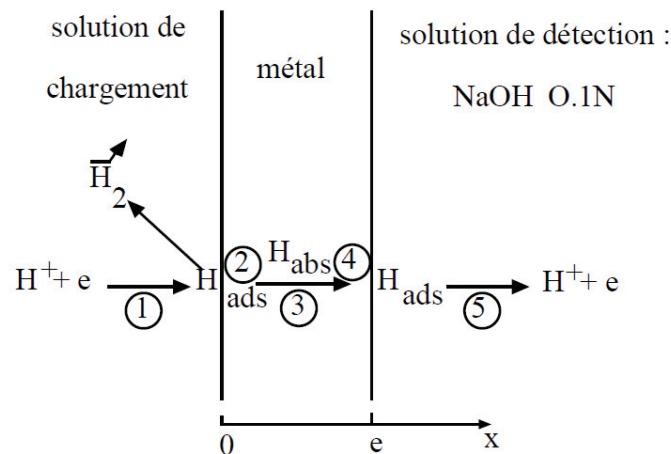


Figure 70 : Les étapes de la perméation électrochimique : 1= adsorption ; 2= absorption ; 3=diffusion ; 4= adsorption ; 5= désorption.

2.1 Montage et protocole expérimentaux

Les mesures de perméation ont donc été effectuées en utilisant la technique électrochimique avec une cellule du type Devanathan-Stachurski [106]. Le montage expérimental est composé de deux cellules jumelles séparées par une membrane métallique. Les cellules sont équipées d'une double enveloppe

afin de maintenir la température à $24 \pm 2^\circ \text{C}$ par circulation de fluide caloporteur et les essais sont effectués à pression atmosphérique (Figure 71).

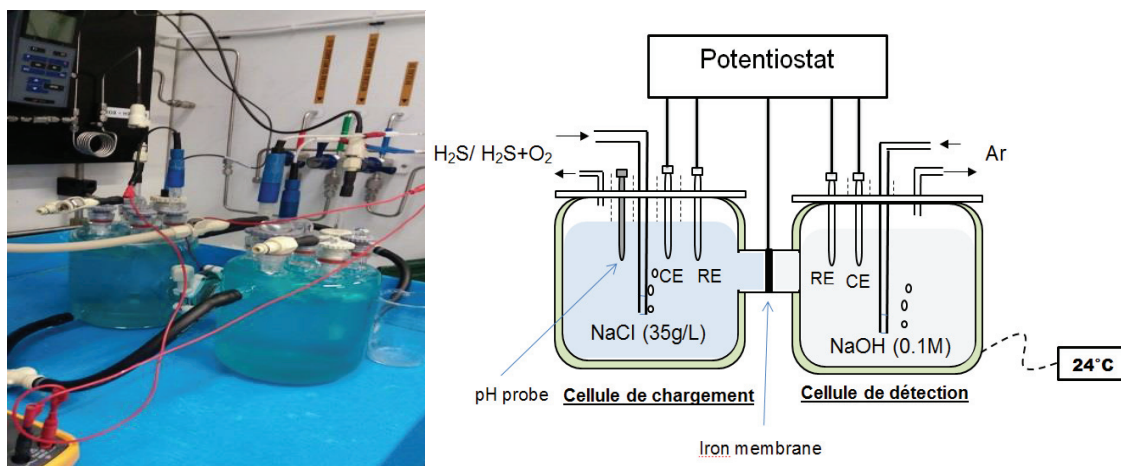


Figure 71 : Montage de perméation électrochimique (Montage type Devanathan et Stachurski).

La membrane est constituée de fer pur (99,5 %) dont la composition a été donnée dans le Tableau 8 du précédent chapitre. Les membranes sont des disques minces de 57 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur, avec une languette de 7 x 7 mm utilisée pour la connexion électrique. Après usinage, ces membranes ont été traitées thermiquement sous vide à 900°C pendant 30 minutes afin de réduire les défauts métallurgiques tels que les dislocations, et limiter ainsi les effets de piégeages. L'épaisseur de la membrane de fer de 0,5 mm, est aussi mince que possible afin de favoriser un contrôle par le chargement en face d'entrée au détriment de la diffusion dans le métal. La surface exposée est d'environ 17 cm^2 des deux côtés. La face de sortie est recouverte de palladium selon des procédures bien établies [137]. Dans de telles conditions d'épaisseur et d'environnement, on considère que la perméation est principalement régie par des réactions à la face d'entrée minimisant l'impact de la diffusion de l'hydrogène [121,124,131,136,138].

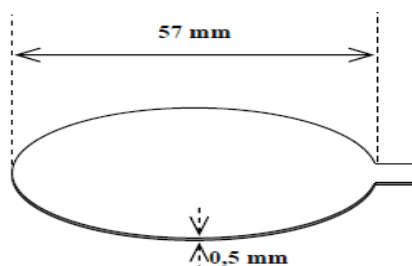


Figure 72 : Membrane de perméation.

La cellule de chargement contient la solution d'essai, qui est principalement une solution aqueuse de NaCl (35 g/L) (solution-modèle) saturé en H_2S à différentes teneurs entre 1 bar et 1 mbar. L'impact de

la pollution par l'oxygène a été étudiée avec une teneur de 13 mbar, correspondant à environ 500 ppb en masse de O_2 dissous à l'équilibre. La cellule de détection contient une solution décimolaire d'hydroxyde de sodium sous bullage d'argon. Comme décrit au chapitre 4, la face d'entrée de la membrane de fer est utilisée pour des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) avec la membrane de fer comme électrode de travail, une électrode de référence en Ag/AgCl et une grille de platine comme électrode auxiliaire. La face de sortie de la membrane exposée à la solution désaérée de soude est polarisée à un potentiel anodique de 250 mV par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO (1M KOH) soit environ 390 mV par rapport à ESH, fournissant ainsi une mesure directe du flux d'hydrogène à travers la membrane de fer pur. Une électrode de platine est également utilisée comme contre électrode. Des précautions spécifiques (branchement particulier) présentées en annexe ont été prises pour éviter les interférences entre les mesures électrochimiques effectuées simultanément des deux côtés de la membrane.

Quatre teneurs en H_2S dans la phase gazeuse, avec éventuellement de l'oxygène, ont été testées :

- 1 bar H_2S
- 0,1 bar H_2S dans N_2
- 0,01 bar H_2S dans N_2
- 1 mbar H_2S dans N_2 .

Pour chacun des essais, un bullage de gaz d'essai d'un débit d'environ 20 mL/min est maintenu tout au long de l'essai.

2.2 Résultats des essais de perméation sous 1 bar de H_2S avec et sans O_2

Afin de vérifier la reproductibilité des mesures de perméation électrochimiques, 5 séries d'essais ont été réalisées dans la solution-modèle (solution de NaCl 35 g/L) sous 1 bar d' H_2S . Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 73. On observe sur les transitoires de perméation qu'après 40 h de test, on obtient des densités de courant de perméation J_{perm} comprises entre 41 et 48 $\mu A/cm^2$, soit une dispersion de l'ordre de 10 %. En présence d'oxygène, la dispersion est un peu plus élevée et augmente avec le temps d'immersion pour atteindre environ 20 % après 600 heures.

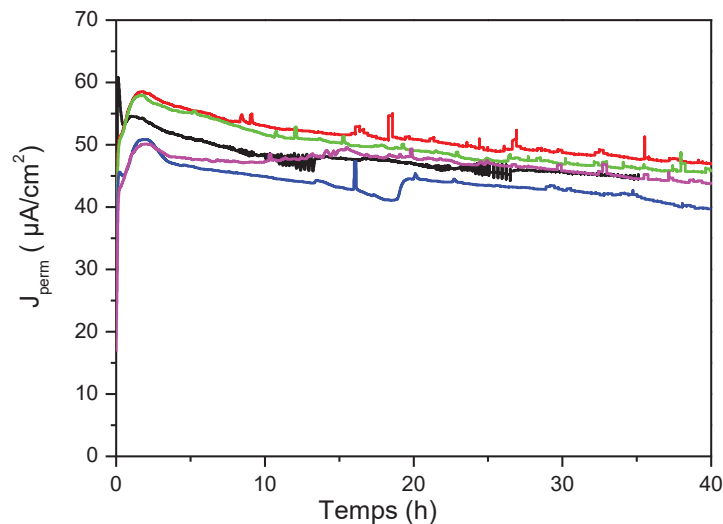


Figure 73 : *Reproductibilité des mesures de perméation dans une solution de NaCl 35 g/L sous 1 bar de H₂S.*

Les effets de l'oxygène sur la perméation à travers une membrane de fer pur dans une solution de NaCl sous 1 bar H₂S sont illustrés sur la Figure 74. Les intervalles de confiance tracés sur cette figure correspondent aux valeurs de 10% (sans O₂), et entre 10 et 20% (avec O₂) déterminées à partir des tests de reproductibilité. Comme expliqué au chapitre 4, les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées périodiquement sur la face d'entrée de la membrane, et simultanément avec les mesures de perméation d'hydrogène (sur la face de sortie). Ceci explique l'impression visuelle du bruit périodique sur les transitoires de perméation.

Pendant les cent premières heures de l'essai, les différences entre les courants de perméation mesurés avec ou sans pollution par l'oxygène restent inférieures aux incertitudes de mesure. Les effets de l'oxygène peuvent donc être considérés comme négligeables ou faibles durant cette période. Cependant, après 200 h, une diminution linéaire de la densité de courant de perméation d'hydrogène est observée en présence de O₂, alors qu'elle est stable autour de 40 μA/cm² dans la condition de référence sans O₂. Après 620 heures d'essais, les densités de courant de perméation sont respectivement de 39 et 19 μA/cm² dans les solutions sans et avec traitement par oxygène. Cette tendance est reproductible pour les quatre séries de tests qui ont été effectuées dans ces conditions. Cette diminution du courant de perméation est quelque peu inattendue, notamment au regard de l'évolution du pH des solutions. En effet, comme illustré à la figure 12 du chapitre 3, la solution d'essai traitée simultanément avec l'oxygène et l'H₂S, voit son pH passer de 4.3 après 1 jour d'essai à 3,2 après 25 jours. Au contraire, pour le test sans pollution par l'oxygène, le pH reste à la valeur de saturation en sulfure de fer (pH 4,4) sur toute la durée de l'essai. L'augmentation de l'acidité de la solution devrait normalement avoir l'effet inverse, avec une augmentation de la densité de courant de perméation [124,136].

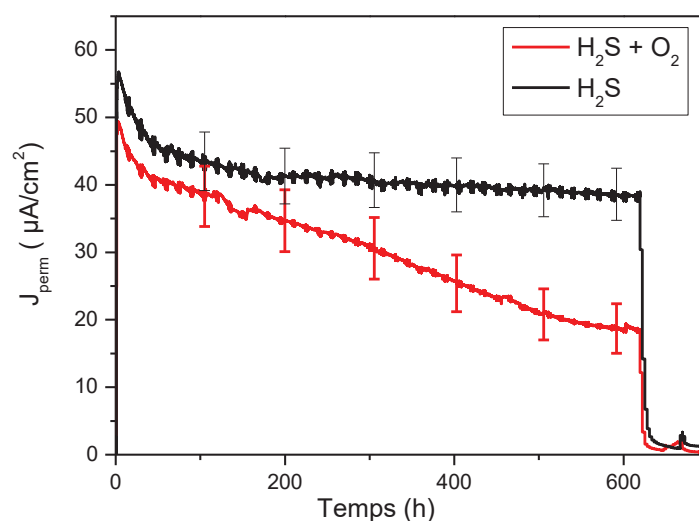


Figure 74 : Courbes de perméation dans une solution de NaCl 35 g/L sous 1 bar de H_2S , avec et sans oxygène.

Afin de mieux comprendre les causes de cette diminution de la perméation d'hydrogène en présence d' O_2 , ces résultats ont été comparés aux mesures électrochimiques réalisées sur la face d'entrée. En effet grâce aux mesures de SIE analysées au chapitre 4, les évolutions temporelles des densités de courant de corrosion pour les essais avec et sans oxygène sont disponibles (figure 56 et figure 59 du chapitre 4), et peuvent être comparées aux densités de courant de perméation. Ces comparaisons sont présentées sur les Figure 75 et Figure 76. Pour les deux tests (avec et sans O_2), le rendement de la perméation (E_{perm}) calculé comme le rapport entre le courant de perméation J_{perm} et le courant de corrosion J_{corr} (égal au courant cathodique) a également été calculé et tracé. Pour l'essai sans O_2 , nous constatons une remarquable égalité entre la densité de courant de corrosion et la densité de courant de perméation d'hydrogène, soit un rendement de 100 % (Figure 75). Ce résultat est une preuve évidente que la réaction cathodique impliquée dans ce système consiste uniquement en une réduction des protons et que le rendement de chargement est proche de 100%, ce qui signifie que 100% de l'hydrogène produit par la réaction cathodique entre dans l'acier. Ce type de comportement est typique dans de tels systèmes, à condition qu'il n'y ait pas de limitation diffusionnelle d'hydrogène dans le métal, ce qui nécessite que l'épaisseur de la membrane soit suffisamment mince, comme c'est le cas dans nos essais [121,122,131]. Cette comparaison offre également une validation directe de la cohérence du modèle d'impédance développé au chapitre 4, confirmant la validité de l'évaluation de la densité de courant de corrosion.

Par contre, pour les essais réalisés avec une pollution par O_2 , un écart net est observé après quelques jours d'essai entre la densité de courant de corrosion et la densité de courant de perméation (Figure

76). Alors que le rendement de perméation est proche de 100% en début d'essai, il diminue linéairement jusqu'à 12% après 26 jours d'exposition.

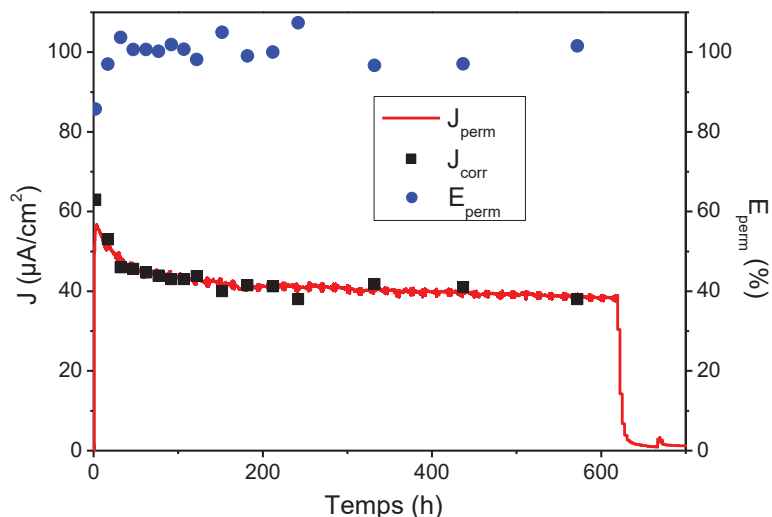


Figure 75 : Comparaison entre J_{corr} et J_{perm} et évolution avec le temps du rendement de perméation, E_{perm} pour le test en absence O_2 .

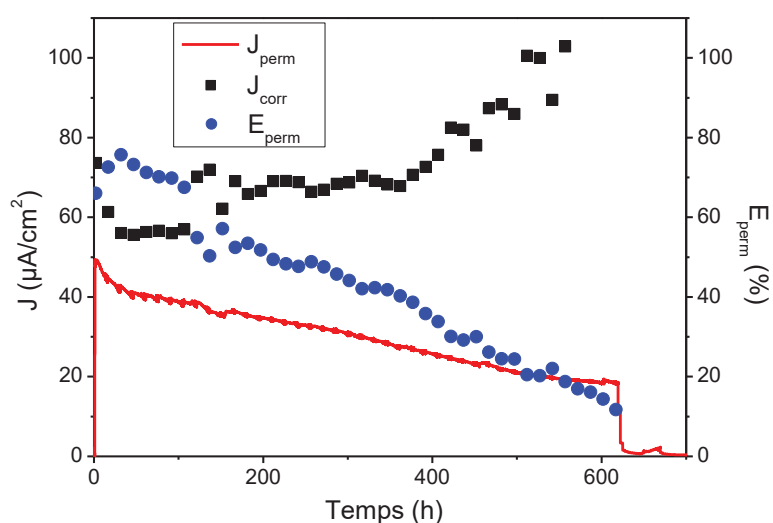


Figure 76 : Comparaison entre J_{corr} et J_{perm} et évolution avec le temps de l'efficacité de perméation E_{perm} , pour le test en présence de O_2 .

L'hypothèse d'une baisse de la vitesse de corrosion pour expliquer cette diminution de la perméation d'hydrogène ne tient donc pas, puisque celle-ci est plus élevée en présence de O_2 , alors que le flux d'hydrogène évolue dans le sens inverse. Il s'agit donc maintenant d'expliquer pourquoi, alors même que le pH diminue et que le courant de corrosion (et donc la contribution cathodique globale) augmente, le chargement en hydrogène dans l'acier diminue.

Une première hypothèse consiste à considérer que l'oxygène, ou plus probablement les produits de la réaction O_2-H_2S ont une contribution significative aux réactions cathodiques, par le biais de réactions ne conduisant pas à un chargement en hydrogène. En effet, la réduction directe de l'oxygène montrée au chapitre précédent, peut être envisagée. Toutefois, cette hypothèse est peu probable car d'une part il n'y a pas assez de O_2 pour expliquer le surcroît de corrosion comme montré au chapitre précédent, et d'autre part, il y a peu de chance de trouver de l'oxygène dissous libre en solution en raison des réactions avec H_2S et /ou avec le fer dissous. Comme nous l'avons également montré au chapitre 3, le thiosulfate est un produit de la réaction O_2-H_2S ; et de l'analyse de la littérature, les thiosulfates peuvent conduire à une contribution électrochimique avec formation du soufre élémentaire (réaction (71)) [139]. La caractéristique commune de ces réactions est qu'elles ne contribuent pas à l'entrée d'hydrogène dans l'acier, tout en augmentant la vitesse de corrosion. Toutefois, dans un tel cas de figure où de nouvelles réactions cathodiques viendraient s'ajouter aux réactions déjà présentes, on devrait observer une stabilité du courant de perméation. Et si de plus on tient compte de la baisse du pH, on pourrait même attendre une augmentation du chargement en hydrogène associée à l'augmentation de la réaction de réduction du proton. Or on observe une baisse du courant de perméation, qui doit donc trouver une explication supplémentaire.

Afin d'expliquer cette diminution du rendement de perméation en présence de O_2 , il est donc nécessaire de considérer une diminution de la promotion d'entrée de l'hydrogène à la surface du métal. Puisque l'entrée d'hydrogène est favorisée par des adsorbats spécifiques jouant le rôle de site de réaction intermédiaire pour la réduction des protons [121], ceux formés en présence de O_2 doivent être moins efficaces que ceux observés dans les milieux H_2S purs. Une analyse théorique proposée par Marcus et Protopopoff a comparé l'adsorption d'atomes d'oxygène ou de soufre sur le fer, dans différents environnements contenant du H_2S et des thiosulfates [140]. Selon ces auteurs, la présence de thiosulfates pourrait modifier le rapport entre O_{ads} et S_{ads} , avec de possibles conséquences sur la réaction anodique et la promotion d'entrée de l'hydrogène dans le métal.

Afin de discriminer entre les réactions de masse (réactions en solution : réduction O_2 et/ou espèces électroactives de la réaction H_2S-O_2) ou de surface (effets des adsorbats) pour expliquer la diminution du rendement de perméation en présence d'oxygène, deux expériences supplémentaires ont été réalisées.

La première consiste à préparer une solution d'essai en faisant réagir du fer pur, de l' H_2S et de l'oxygène pendant 3 semaines, de la même manière que dans des expériences de perméation avec une pollution par O_2 . Cette solution d'essai, déjà polluée par des produits de réaction O_2-H_2S et de pH égal à 3,6, a ensuite été utilisée pour un test de perméation sur une membrane de fer pur neuve. L'objectif est ici de vérifier si on peut imputer la baisse de perméation à la composition chimique de la solution. En effet après trois semaines d'essai sous H_2S et O_2 on s'attendrait à une densité de courant de perméation comprise entre 15 et 25 $\mu A/cm^2$ (Figure 74). Le transitoire de perméation obtenu avec la

solution vieillie est présenté sur la Figure 77, où il est comparé aux transitoires de perméation obtenus avec des solutions neuves (avec et sans O₂). Les trois transitoires de perméation sont dans la bande de dispersion de +/- 10%, suggérant que le vieillissement de la solution ne conduit pas de manière immédiate à la diminution du rendement de perméation.

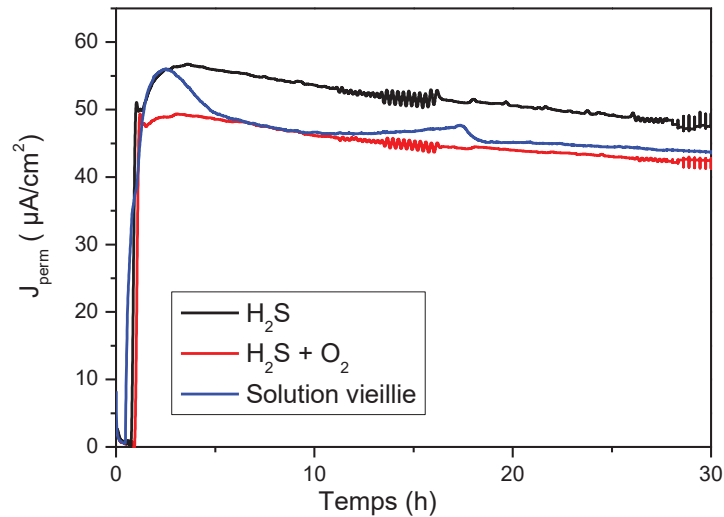


Figure 77 : Courbe de perméation avec une solution obtenue par vieillissement avec un bullage de H₂S et O₂ en présence de fer. Comparaison avec les transitoires de perméation des tests de références obtenus avec des solutions neuves.

Ensuite, un autre test a été effectué. Ce test a débuté comme les tests précédents avec pollution par O₂ et mesure de la densité de courant perméation (Figure 78). Après 15 jours, la densité de courant de perméation a baissé d'environ 55 µA/cm² jusqu'à environ 35 µA/cm². La solution d'essai a ensuite été vidangée et immédiatement remplacée par une solution neuve saturée de H₂S à un pH de 4. Nous observons alors que la densité de courant de perméation reste inchangée après le remplacement de la solution d'essai. Ce résultat suggère ainsi que la diminution du rendement de perméation en présence de O₂ est surtout contrôlée par l'état de surface de la membrane métallique plutôt que par des impuretés dans la solution d'essai.

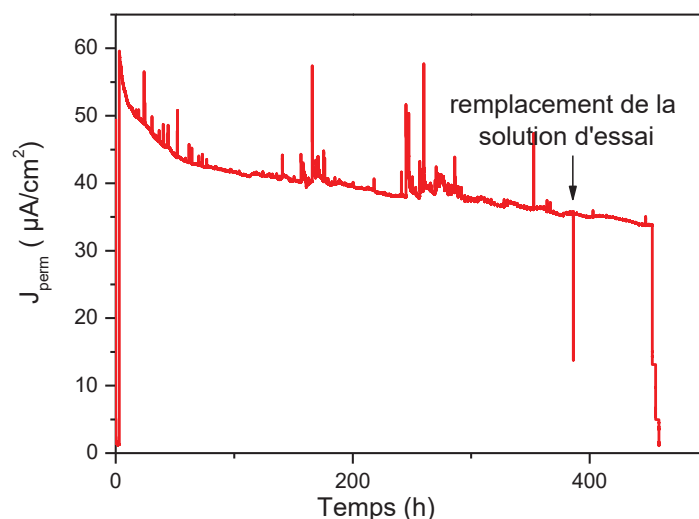


Figure 78 : Impact du renouvellement de la solution d'essai après 380 heures sur la densité de courant de perméation.

2.2.1 Essais complémentaires sous chargement cathodique dans la solution modèle sous 1 bar de H₂S

Une autre série d'essais a été effectuée dans des conditions visant à éviter toute formation du dépôt de sulfures de fer. L'objectif de ces essais était d'étudier les effets de l'oxygène et des produits de la réaction H₂S-O₂ sur la perméation d'hydrogène sur un métal nu, sans subir l'impact des dépôts. La perméation sous chargement cathodique a été utilisée à cette fin. Le schéma de montage est présenté à la Figure 79. Il est identique au schéma de montage type Devanathan-Starchuski décrit au paragraphe précédent (Figure 71), à la seule différence que la contre-électrode côté chargement est déplacée vers un compartiment annexe, dont la jonction avec la cellule de chargement est assurée par une membrane Nafion jouant le rôle de pont salin. Cette configuration permet d'éviter de polluer la solution par les produits issus des réactions électrochimiques à la contre-électrode. Les tests ont été réalisés comme suit. Une fois la solution d'essai introduite dans la cellule de chargement, la face de la membrane de fer en contact avec la solution d'essai est immédiatement polarisée au potentiel de -1.2 V vs Ag/AgCl(KCl sat) (le domaine de potentiel sous contrôle diffusionnel du H₂S) pendant environ 3 h, jusqu'à la stabilisation du courant cathodique et du courant de perméation [5,133]. Un balayage en potentiel est ensuite réalisé avec une vitesse de 0.5 mV/min jusqu'à la limite du domaine anodique. Sous polarisation cathodique, la mise en place d'un régulateur de pH est nécessaire puisque la grande consommation de protons dans le milieu d'essai engendre de fortes remontées de pH. Une pompe péristaltique permet donc d'assurer une circulation de la solution de chargement pendant toute la durée de l'essai, facilitant le maintien du pH de la solution d'essai à la valeur 4 par injection d'une solution désaérée de HCl 0,05 N pilotée par la mesure du pH.

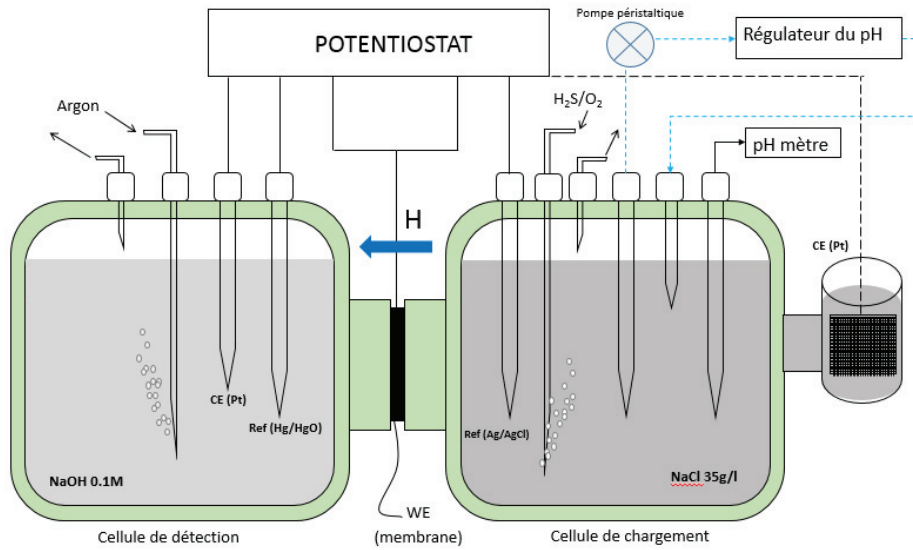


Figure 79 : Schéma de montage des essais de perméation sous chargement cathodique.

Les essais sous chargement cathodique ont été réalisés dans la solution modèle avec et sans O_2 . Trois autres séries d'essais ont été effectuées dans une solution NaCl 35 g/L enrichie de 0.2 g/L, respectivement en ions sulfate, ions thiosulfate et ions sulfite. Ces espèces correspondent aux produits de la réaction H_2S-O_2 identifiés au chapitre 3, et les teneurs correspondent au double de la teneur en ions sulfate mesurée en solution après 4 semaines de test (figure 13 du chapitre 3). Les représentations des densités de courant cathodique et des densités de courant de perméation pour ces différentes conditions d'essai sont présentées à la Figure 80.

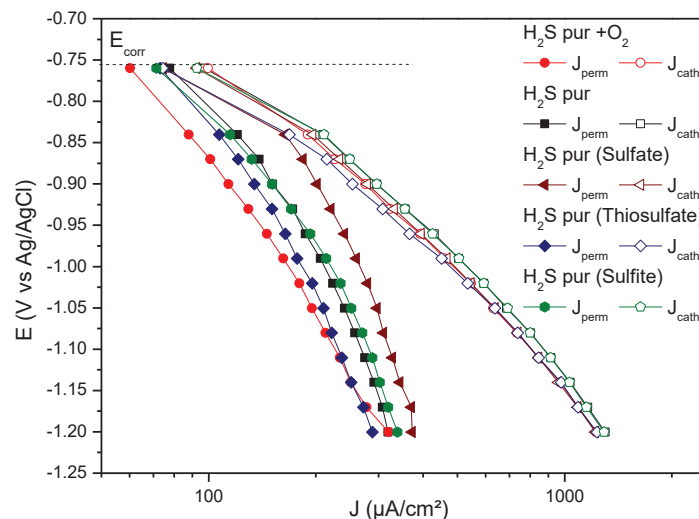


Figure 80 : Comparaison des densités de courant de perméation J_{perm} et des densités de courant cathodiques J_{cath} pour les essais dans la solution-modèle et dans les solutions enrichies.

Aucune différence significative n'est observée sur les courbes de polarisation cathodique (J_{cath}) mesurées pour les différentes solutions. Il semble donc que les protons et l' H_2S sont les principales espèces contribuant au courant cathodique. En revanche la densité de courant de perméation est plus faible pour l'essai dans la solution-modèle en présence de O_2 et dans la solution enrichie de thiosulfate (aux valeurs de potentiels plus cathodiques), comparée aux autres conditions d'essai.

Une analyse par suivi du rendement global de perméation E_{Perm} (ratio entre la densité de courant de perméation et la densité de courant cathodique) en fonction du potentiel a été effectuée et est présentée à la Figure 81. En effet, l'estimation du rendement global E_{Perm} , de perméation est directe puisque J_{perm} et J_{cath} sont deux grandeurs mesurées expérimentalement.

Il est observé pour toutes les conditions d'essai, une diminution du rendement global de perméation, en s'éloignant du potentiel de corrosion. Ces observations sont en accord avec les résultats de la littérature en milieu H_2S [5,133]. Le rendement global de perméation demeure faible pour l'essai en présence de O_2 par rapport aux essais dans les solutions enrichies en espèces S-O et dans la solution-modèle en absence de O_2 . De plus on observe un rendement global de perméation plus élevée dans la solution enrichie en ions sulfate ce qui est inattendu. Cette série de test ne permet donc pas de conclure de manière claire sur l'implication des espèces S-O formées en solution sur la baisse du flux d'hydrogène au travers de la membrane de fer pur en présence de O_2 .

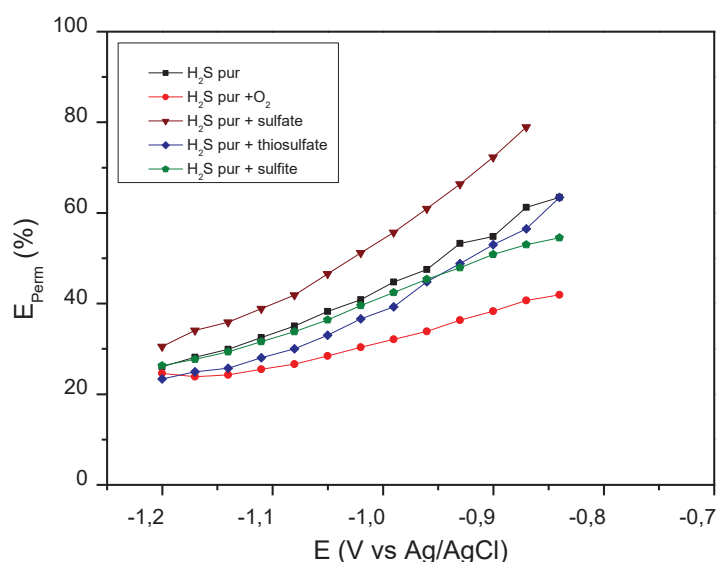


Figure 81 : Rendement global de perméation R_g à $\text{pH}=4$ pour les solutions NaCl 35 g/L enrichies en (sulfate, thiosulfate, sulfite) et la solution-modèle avec et sans O_2 .

2.2.2 Essais complémentaires sur capteurs creux sous 1 bar de H₂S dans la solution-modèle avec et sans O₂

En complément des tests de perméation électrochimique sur membrane plane, quelques tests ont été réalisés à l'aide d'un dispositif de type « capteur creux ». Son principe consiste à immerger dans une solution hydrogénante un cylindre en acier ayant une cavité interne hermétiquement fermée. L'hydrogène traversant les parois du cylindre d'acier peuvent alors se recombinaison dans la cavité interne augmentant ainsi la pression de celle-ci. Un capteur de pression introduit dans cette cavité permet alors de mesurer l'augmentation de pression et de déterminer par dérivation le flux d'hydrogène traversant la membrane cette fois cylindrique (Figure 82).

L'évolution de la pression d'hydrogène a donc été mesurée dans un cylindre de fer pur de diamètre extérieur 5 mm, avec une cavité fermée de 1 mm de diamètre, immergée sur une hauteur totale de 100 mm dans la solution-modèle saturée avec 1 bar de H₂S, avec éventuellement du O₂ correspondant à une pression partielle de 13 mbar (Figure 82).

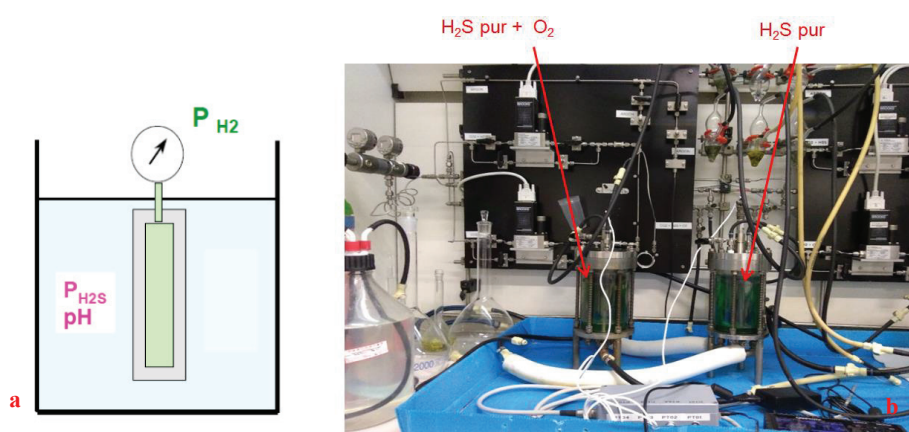


Figure 82 : Schéma de principe de mesure de la contre-pression dans un capteur creux en équilibre avec un milieu hydrogénant (a), et montage expérimental (b).

La Figure 83 présente l'évolution de la pression interne des capteurs sous les deux conditions d'essais.

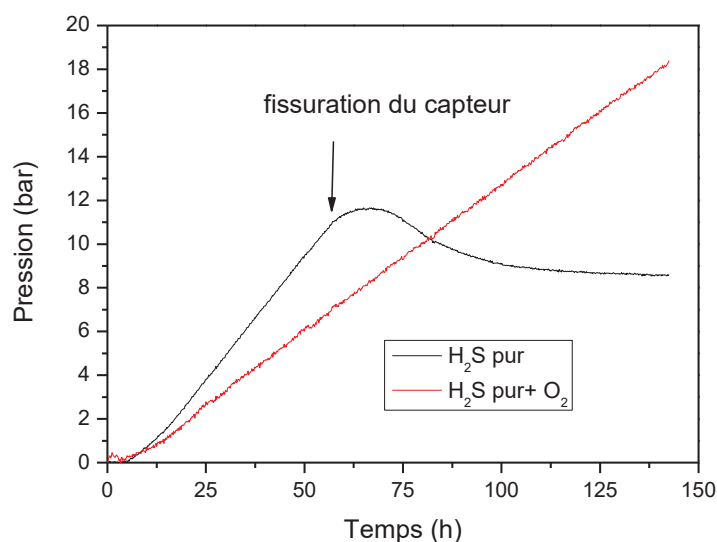


Figure 83 : Evolution de la contre pression dans le capteur creux dans un milieu NaCl 35g/L saturé en H_2S pur(1bar) en absence et en présence de O_2 .

Il est observé pour les deux premiers jours d'essai que l'évolution de la pression intérieure du capteur creux est plus élevée pour l'essai en absence de O_2 , ce qui est en accord avec les résultats de la perméation électrochimique montrant un flux initial légèrement plus élevé (Figure 74). Après deux jours d'essai, la pression interne du capteur creux de l'essai sous 1 bar de H_2S sans O_2 , cesse de croître voir diminue légèrement pendant quelques heures pour se stabiliser autour de 10 bar. Cette rupture de croissance de la pression interne du capteur est due à une fissuration du capteur, comme illustré à la Figure 84. Cette tendance à fissurer en milieu H_2S pur sans oxygène a été observée sur deux tests consécutifs.

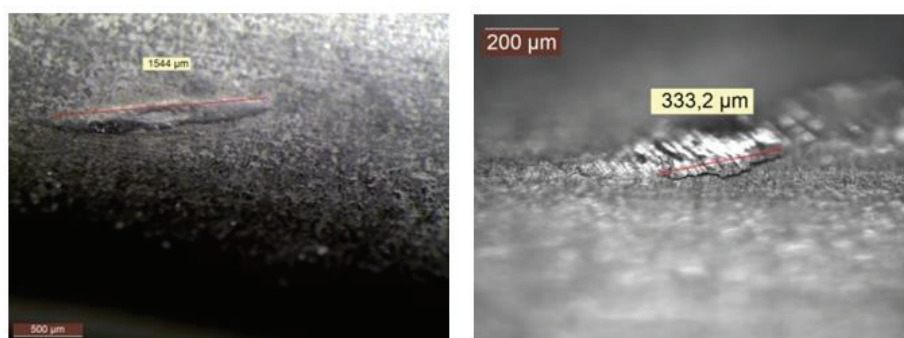


Figure 84 : Observation du capteur creux au microscope optique.

Afin de comparer de manière plus directe ces résultats à ceux obtenus sur membrane plane, il est toutefois nécessaire d'analyser les courbes afin de déterminer les flux d'hydrogène traversant les parois métalliques. Cette analyse consiste à dériver la courbe d'évolution de la pression dans la cavité avec le temps. Par contre cette analyse des données expérimentales dépend directement des

caractéristiques géométriques du système de mesure (volume de la cavité et surface de métal exposée au milieu corrosif et soumise à l'entrée d'hydrogène). Il est donc indispensable de normaliser les résultats pour gommer ces effets purement liés aux montages expérimentaux. Cette normalisation a été réalisée comme suit :

- dérivation directe de la courbe de montée en pression dans la cavité, qui donne un flux X_1 exprimé en bar/jour (en raison d'un bruit expérimental important lié à un échantillonnage à une fréquence élevée, il a été nécessaire de procéder à un lissage des courbes expérimentales moyennées sur 20 points de mesure, avant de procéder aux calculs de dérivée) ;
- transformation de ce flux X_1 exprimé en bar/jour en un flux X_2 exprimé en nombre de moles d' H_2 par secondes, à l'aide de la loi des gaz parfaits et en considérant le volume de la cavité creuse dans laquelle s'accumule l'hydrogène ($V = 758 \text{ mm}^3$, soit $7,58 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$) :

$$X_2 = X_1 \times 100000 \times V / (R \times T \times 24 \times 3600) \quad (90)$$

- normalisation de ce flux par unité de surface de métal exposé ($S = 15.7 \text{ cm}^2$) pour obtenir un résultat en $\text{mol}_{H_2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$:

$$X_3 = X_2 / S \quad (91)$$

- Enfin, expression de ce flux en courant de perméation ($A \cdot \text{cm}^{-2}$), en considérant qu'une molécule d'hydrogène correspond à un échange de 2 électrons :

$$J_{perm} = X_3 \times 96500 \times 2 \quad (92)$$

Ce flux de perméation est ainsi exprimé en A/cm^2 , où l'unité de surface correspond à la surface de métal exposé au milieu corrosif (surface extérieure du cylindre creux. Ce calcul offre l'avantage de pouvoir comparer de manière assez directe les résultats de mesure sur capteur creux avec les mesures classiques de perméation électrochimique sur membrane plane. Les résultats de ces calculs de flux sont présentés en Figure 85. Seule la partie avant apparition d'une fissure est présentée. Les résultats obtenus sur membrane plane dans les mêmes conditions sont également reportés pour comparaison. Les courants stationnaires mesurés sur cylindre creux sont plus faibles que ceux mesurés sur membrane plane, ce qui s'explique par l'écart d'épaisseur (respectivement 0.5 mm et 2 mm pour la membrane plane et le cylindre). On ne retrouve néanmoins pas entre ces courants de perméation le facteur 8 sur les épaisseurs : ceci est dû à une transition entre un contrôle par le chargement en surface

(ou régime de membrane mince) pour la membrane plane, à un contrôle par la diffusion dans l'épaisseur (membrane épaisse) pour le cylindre [131].

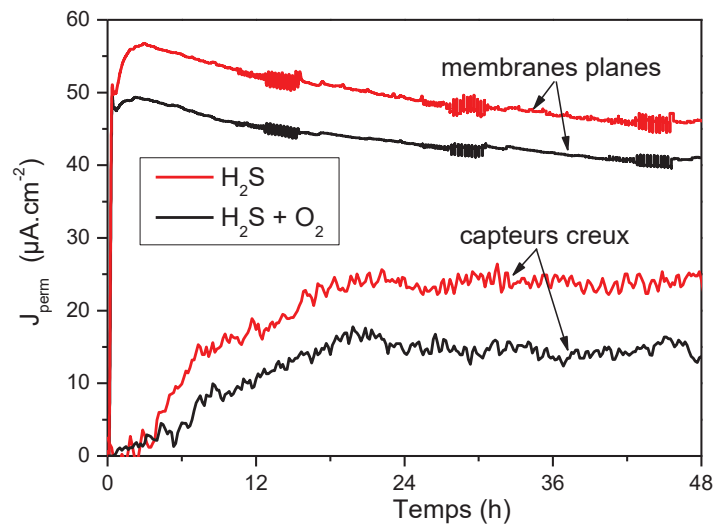


Figure 85 : Comparaison entre les transitoires de perméation mesurés sur membrane plane de 0.5 mm d'épaisseur ou sur cylindre creux de 2 mm d'épaisseur, exposés sous 1 bar d'H₂S avec et sans pollution par O₂.

Afin de comparer de manière plus directe encore ces courbes de perméation, une normalisation a été effectuée, en divisant le temps (en secondes) par le carré de l'épaisseur de diffusion (en cm²), et en divisant le courant de perméation par le courant maximum (J_{ss}). Ces courbes réduites sont présentées à la Figure 86. Elles confirment le bon accord entre les deux méthodes, compte tenu des différences géométriques entre une diffusion plane et une diffusion dans une portion de cylindre. En appliquant la méthode du "time lag" (temps mis pour atteindre 63 % du flux maximal), on peut estimer pour ces différents essais des coefficients de diffusion compris entre $1,5 \times 10^{-5}$ et $4,5 \times 10^{-5}$ cm²/s, en bon accord avec les travaux de la littérature sur le fer pur [124,138,141,142].

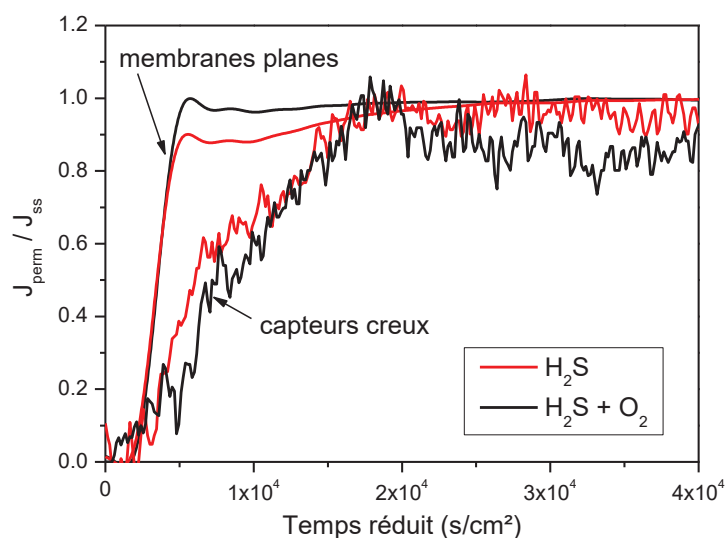


Figure 86 : Courbes de perméation réduites pour les tests réalisés sur membranes planes (0.5 mm d'épaisseur) et sur cylindre creux (2 mm d'épaisseur) sous 1 bar d'H₂S avec et sans O₂.

En plus de démontrer l'intérêt de cette méthode pour mener des tests de perméation de manière alternative par rapport aux mesures électrochimiques sur membrane plane, ces essais sur capteur creux semblent confirmer que la pollution par l'oxygène ralentit légèrement le chargement en hydrogène dans les conditions de nos tests sous 1 bar d'H₂S en solution 35 g/L NaCl.

2.2.3 Conclusion intermédiaire

Dans une solution-modèle sous 1 bar de H₂S en absence de O₂, on observe un transitoire de perméation qui passe par un maximum à environ 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, puis se stabilise autour de 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et reste stable pendant au moins 3 à 4 semaines. Ce résultat est en bonne corrélation avec la densité courant de corrosion on observe ainsi un rendement de perméation de 100% pendant toute la durée de l'essai, montrant ainsi que tout l'hydrogène formé par les réactions cathodiques traverse la membrane de fer pur. Cette évolution observée du rendement de perméation en absence d'oxygène valide une fois de plus le modèle développé au chapitre 3 pour l'analyse des mesures de SIE.

En présence d'oxygène on observe une décroissance continue du flux de perméation d'environ 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, jusqu'à environ 19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en fin d'essai. Cette évolution du flux de perméation sous O₂ se produit de manière assez parallèle avec l'évolution de la composition de la solution d'essai (surtout du pH). Nous observons également une décroissance continue du rendement de perméation d'environ 100% en début d'essai jusqu'à moins de 20 % après 3 à 4 semaines d'essai. Les deux hypothèses plausibles pour expliquer cette décroissance du rendement de perméation pour l'essai en présence de O₂ sont :

- l'émergence de réactions cathodiques supplémentaires liées aux produits de réaction $O_2 - H_2S$, et de caractère non hydrogénant,
- une diminution de la promotion d'entrée de l'hydrogène à la surface du métal, peut-être liée à une compétition entre les adsorbats sulfurés et d'autres anions issus des réactions entre H_2S et O_2 .

2.3 Essais de perméation sous plus faibles teneurs en H_2S

Des essais de perméation électrochimique ont également été effectués dans la solution modèle sous des teneurs en H_2S plus faibles dans (0,1 bar, 0,01 bar, et 1 mbar) sans et avec oxygène, correspondant à 13 mbar de pression partielle de O_2 , soit 500 ppb de O_2 dissous à l'équilibre. Les différents transitoires de perméation pour toutes les teneurs de H_2S avec et sans O_2 sont présentés dans les Figure 87 à Figure 89.

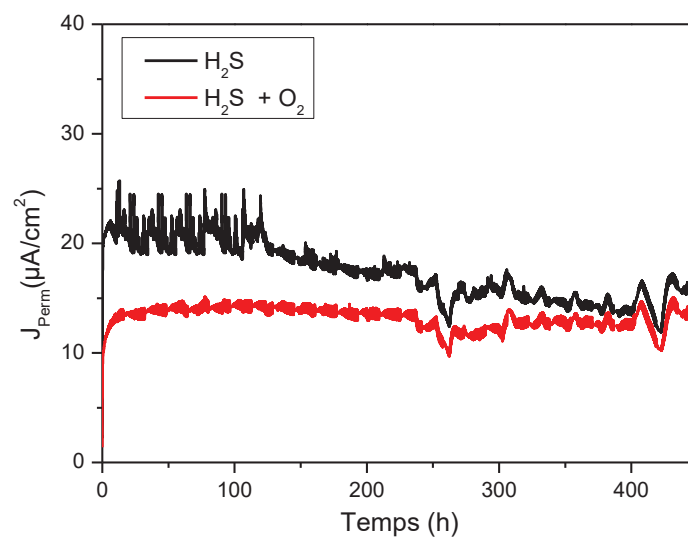


Figure 87 : Transitoires de perméation en solution modèle sous 0,1 bar d' H_2S avec et sans pollution continue par O_2 .

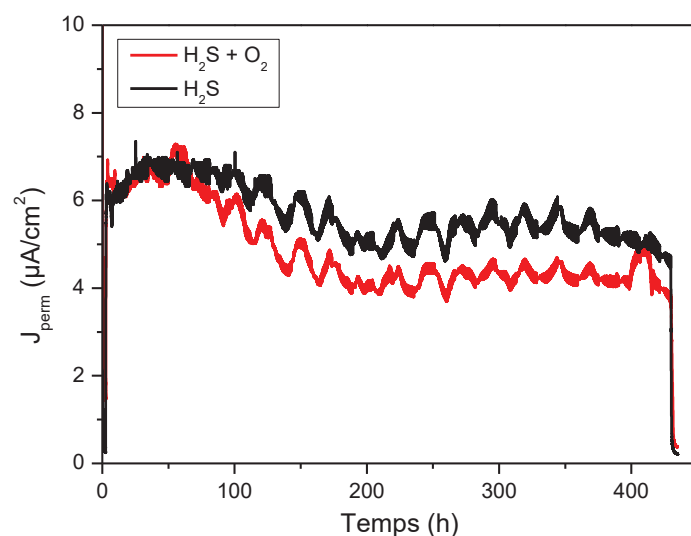


Figure 88 : Transitoires de perméation en solution modèle sous 0,01 bar d' H_2S avec et sans pollution continue par O_2 .

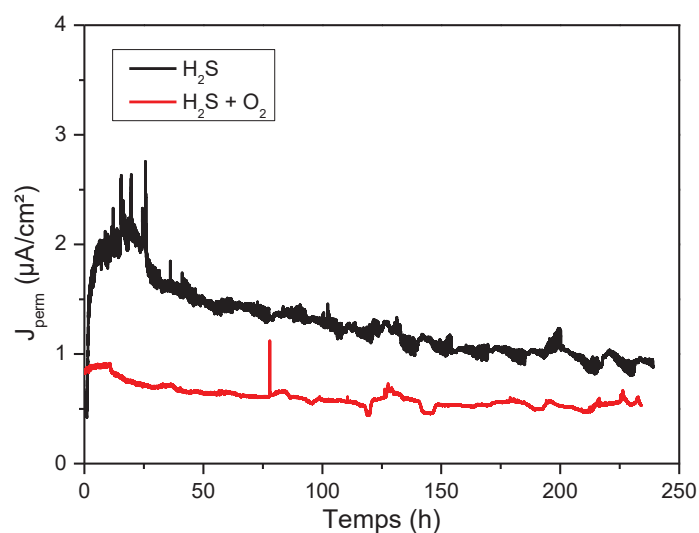


Figure 89 : Transitoires de perméation en solution modèle sous 1 mbar d' H_2S avec et sans pollution continue par O_2 .

Un récapitulatif des résultats de perméation sous les différentes conditions d'essai est présenté dans le Tableau 10. Il est observé que pour les deux conditions d'essai, la densité moyenne de courant de perméation augmente avec la pression partielle en H_2S (et donc aussi quand le pH diminue) en accord avec la littérature [130] ; mais comme les deux paramètres (pH ou P_{H_2S}) sont liés, on ne peut pas dire *a priori* lequel des deux paramètres est à l'origine de cette hausse. Par ailleurs, on n'observe pas une relation de proportionnalité entre la pression partielle en H_2S (et/ou le pH) et la densité moyenne de courant de perméation.

Pour toutes les teneurs en H₂S, il est observé qu'en présence de O₂ la densité de courant de perméation est légèrement plus faible comparée à la densité de courant de perméation de l'essai correspondant sans O₂, en accord avec les résultats obtenus sous 1 bar de H₂S. Par contre la décroissance continue du transitoire de perméation sous 1 bar de H₂S en présence de O₂ n'est plus observée sous faibles teneurs de H₂S.

Tableau 10 : Récapitulatif des densités moyennes de courant de perméation pour différentes teneurs de H₂S avec et sans O₂.

Teneur en H ₂ S (bar)	$\langle J_{\text{perm}} \rangle$ sans O ₂ (μA/cm ²)	$\langle J_{\text{perm}} \rangle$ avec O ₂ (μA/cm ²)
1	41	30
0,1	19	12
0,01	6	4
0,001	1,5	0,8

Pour les tests sous 0,1 bar d'H₂S, la comparaison entre l'évolution des courants de perméation et des courant de corrosion déterminés par analyse des diagrammes d'impédance a pu être réalisée (Figure 90). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sous 1 bar de H₂S. En effet, on observe pour l'essai en absence de O₂ une quasi-égalité entre le courant de perméation et le courant de corrosion, soit un rendement de perméation proche de 100% pendant toute la durée de l'essai. Ce résultat montre d'ailleurs que la baisse globale du courant de perméation, par rapport au test sous 1 bar d'H₂S, est imputable essentiellement à la hausse du pH, et pas à la baisse de la teneur en H₂S. Pour l'essai en présence de O₂, on observe une décroissance linéaire du rendement de perméation d'environ 100% en début d'essai jusqu'à environ 20% après 400 heures d'essai. Cette décroissance du rendement de perméation observée en présence de O₂ et de H₂S est également en accord avec les travaux de Sow *et al.*, qui étudiant les paramètres clés de la corrosion en milieu H₂S ont montré que l'oxygène inhibe l'entrée de l'hydrogène dans l'acier, et par conséquent conduit à une baisse de la densité de courant de perméation, tout en augmentant la vitesse de corrosion [52].

Sous 0,1 bar de H₂S en présence de O₂, la densité de courant de perméation est stable malgré une baisse de pH : la principale espèce réduite donnant lieu à la formation d'hydrogène (et donc à la perméation) est le H₂S. Cette réaction ne change pas dans le temps en présence de O₂. Dans le même temps la vitesse de corrosion augmente : il y a donc d'autres réactions électrochimiques de réduction, qui ne contribuent pas au chargement en hydrogène. Ce sont soit des réactions qui ne produisent pas d'hydrogène, soit elles en produisent mais elles ne mettent pas en jeu d'intermédiaire adsorbé favorable au chargement.

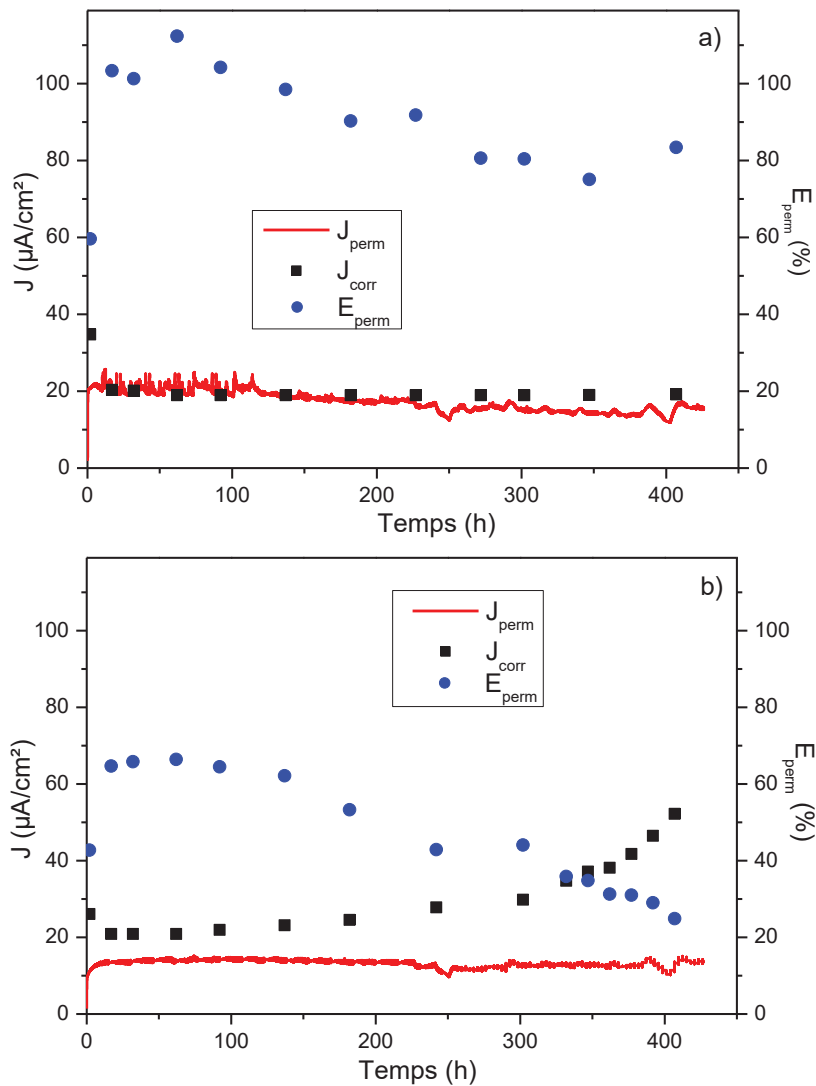


Figure 90 : Comparaison entre J_{corr} et J_{perm} et évolution avec le temps de l'efficacité de perméation sous 0,1 bar de H_2S a) en absence de O_2 et b) en présence de O_2 .

Les calculs des rendements de perméation n'ont pas été effectués sous plus faibles teneurs en H_2S (10 et 1 mbar), car nous n'avons pas eu suffisamment de délais pour l'analyse complète des diagrammes d'impédance mesurés sous ces conditions. Ces analyses et calculs seront effectués plus tard. Toutefois même sans calculer l'évolution de la vitesse de corrosion en continu par électrochimie, les pertes de masse indiquent une corrosion bien plus grande sous O_2 et donc des rendements de perméation bien plus faibles.

3 Conclusion

L'impact des traces d'oxygène sur le chargement en hydrogène dans le fer pur a été étudié dans une solution d'essai de NaCl à 35 g/L saturée en H₂S. Quatre teneurs en H₂S ont été testées (1 bar, 0,1 bar, 0,01 bar et 1 mbar) avec éventuellement de l'oxygène à une pression partielle d'environ 13 mbar correspondant à 500 ppb en masse d'oxygène dissous à l'équilibre. Il est observé que dans toutes les conditions d'essai le transitoire de perméation est légèrement plus faible en présence de O₂, malgré une diminution continue du pH par rapport à la condition de référence sans O₂. Sous 1 bar de H₂S en présence d'oxygène, on observe une décroissance continue de la densité de courant de perméation ce qui n'est pas observé sous plus faible teneur de H₂S. Cette différence entre transitoires de perméation en présence de O₂ sous différentes teneurs de H₂S n'est pas encore complètement comprise.

Par ailleurs, l'analyse de l'évolution de l'impédance en face d'entrée a été réalisée pour les tests sous 1 bar et 0,1 bar de H₂S. La comparaison avec les flux de perméation a permis de calculer l'évolution avec le temps du rendement de perméation, défini comme le rapport entre le courant de perméation d'hydrogène et le courant de corrosion. En absence d'oxygène, on observe que le rendement de perméation est proche de 100%. Ceci signifie d'une part que toutes les réactions cathodiques produisent de l'hydrogène, et d'autre part que la totalité de cet hydrogène cathodique pénètre puis traverse le métal. Si ce résultat étonne peu pour les temps courts, il était moins évident pour les temps plus longs, pour lesquels un dépôt conducteur très poreux de sulfure de fer est présent : il semble donc que malgré son caractère conducteur démontré par l'analyse de l'impédance, ce dépôt n'est pas le siège d'une part significative de la réaction cathodique de réduction des protons.

En présence de O₂, les rendements de perméation diminuent de manière continue avec la durée d'essai. Après 4 semaines, pour les tests sous 1 bar et 0,1 bar de H₂S, ils ne sont plus que de 10 à 20 %, alors qu'ils étaient proches de 100% au démarrage des tests. La chute est probablement encore plus importante pour les plus faibles teneurs en H₂S, même si l'évolution du rendement avec le temps n'a pas été analysée de manière continue. Deux hypothèses peuvent expliquer cette décroissance du rendement de perméation en présence de O₂ :

- une contribution cathodique supplémentaire constituée de réactions non hydrogénantes, soit parce qu'elles ne produisent pas d'hydrogène, soit parce qu'elles en produisent mais ne mettent pas en jeu d'intermédiaire adsorbé favorable au chargement ;
- une diminution de la promotion d'entrée de l'hydrogène à la surface de l'acier par compétition entre adsorbats sulfurés et d'autres anions issus de la réaction H₂S – O₂.

Chapitre 5 : Essais complémentaires et application aux systèmes industriels

Le travail présenté dans les précédents chapitres de ce rapport a porté essentiellement sur des systèmes modèles simples : fer pur, solution composée uniquement de chlorure de sodium, gaz acide constitué uniquement par l' H_2S , présence ou absence d' O_2 en apport continu et à une teneur unique. Le choix de ces systèmes modèles a été effectué afin de rester aussi simple que possible, dans un souci de compréhension. Néanmoins, les systèmes industriels auxquels ce travail pourrait s'appliquer sont bien plus complexes. Le fer pur est remplacé par des aciers peu alliés pouvant présenter des microstructures variées (ferrito-perlitique, martensitiques, bainitiques...) et des tailles de grains parfois très fines, la présence éventuelles de défauts (ségrégations, inclusions...). D'autre part, en plus de l' H_2S , l'acidité peut être apportée par du CO_2 et/ou par des acides organiques. Enfin, les solutions corrosives peuvent contenir d'autres sels dissous (sels de calcium, de magnésium, de potassium...), ainsi que les bases conjuguées de certains acides présents (ions bicarbonates, acétates...) susceptibles de tamponner le milieu.

Le but de ce chapitre est donc d'amorcer l'application de ce travail pour des systèmes plus représentatifs de l'application industrielle. Deux paramètres ont été abordés. Le premier porte sur la solution corrosive, dans laquelle a été introduit de l'acide acétique, par rapport à notre solution modèle. Le second axe porte sur le métal, où le fer pur a été remplacé par un acier pétrolier de type API X65.

Ce chapitre, essentiellement expérimental, présente ainsi les nouveaux tests qui ont été menés avec ce nouveau système. Les résultats sont alors comparés à ceux obtenus dans le système de référence, selon

les trois axes des chapitres 2 (impact de l'O₂ sur la solution corrosive), 3 (impact sur la corrosion) et 4 (impact sur le chargement en hydrogène).

1 Protocoles et Procédures expérimentales

Le montage expérimental principal de cette étude est le dispositif de perméation électrochimique avec une cellule du type Devanathan et Starchurski, décrite dans le chapitre précédent. Deux solutions d'essai sont utilisées : une solution Na Cl 35g/L (solution-modèle) et une solution standardisée NACE A (5% Na Cl, et 0.5% acide acétique). Cette dernière solution est représentative des conditions des tests de qualification des aciers pétroliers selon les méthodes NACE TM 0177 ou NACE TM 0284.

En comparaison avec le fer pur, un acier pétrolier de type API 5L X65 a été utilisé. Sa composition chimique est donnée dans le Tableau 11 et sa microstructure est présentée à la Figure 91, où elle est comparée à celle du fer pur. On constate une différence notable de la taille des grains, de l'ordre de 5 à 10 μm pour le X65 contre 100 à 200 μm pour le fer pur.

Tableau 11 : composition chimique de l'acier API 5L X65 utilisé pour l'étude (% massique).

Elément	Al	Cr	Cu	Mn	Ni	Si	Ti+Nb+V	C	P	S	Fe
API 5L X65	0.03	-	-	1.39	-	0.31	0.062	0.044	0.012	<0.001	Bal

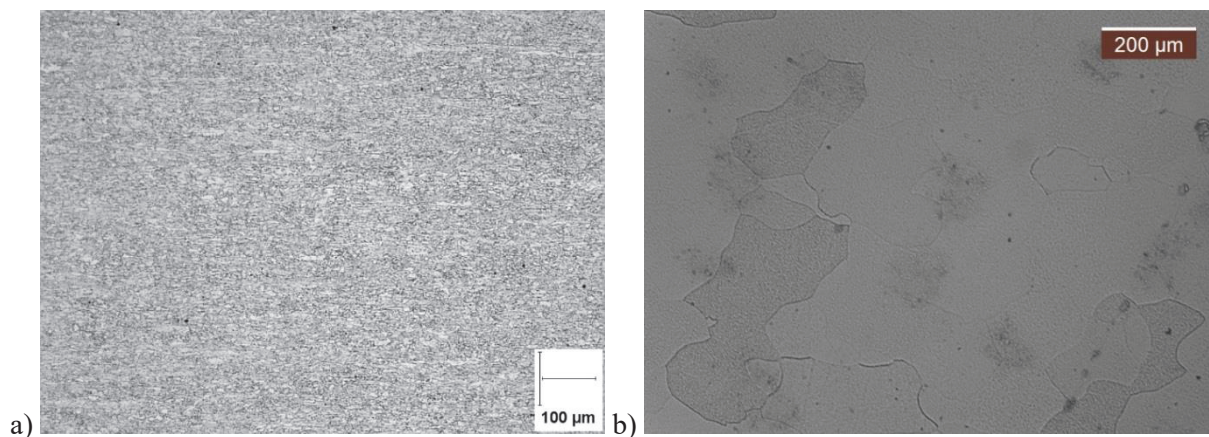


Figure 91 : Microstructure de l'acier pétrolier X65 après attaque au Nital (a), et comparaison avec la microstructure du fer pur (b).

Tableau 12 : Résumé de la caractérisation métallographique

Alliages	Observations
X65 Sour Service (Salzgitter)	Ferrite avec de la perlite aux joints de grain. Pas de ségrégation visible.
Fer pur (Armco)	Ferrite polygonale

Les mesures de perméation électrochimiques ont été réalisées selon le protocole décrit au chapitre 4. Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont réalisées simultanément sur la face d'entrée de la membrane selon le protocole décrit au chapitre 3, et des coupons de corrosion sont également introduits en début d'essai dans la cellule de chargement pour l'évaluation de la vitesse de corrosion par perte de masse. Tout au long de l'essai le pH des solutions d'essai est mesuré en continu. Tous les essais présentés dans ce chapitre sont réalisés sous 1 bar de H₂S avec éventuellement une pollution par l'oxygène. Pour les essais sur l'acier X65, une pression partielle d'O₂ de 8 mbar (correspondant à 300 ppb d'O₂ dissous à l'équilibre) a été utilisée, en raison de l'utilisation de nos résultats pour un autre projet de recherche utilisant cette teneur en O₂. Pour les essais sur le fer pur la pression partielle de O₂ demeure 13 mbar (soit 500 ppb en masse de O₂ dissous à l'équilibre). Pendant toute la durée des essais un bullage continu du gaz d'essai est maintenu avec un débit global de 20 mL/min.

2 Résultats et discussions

2.1 Evolution des solutions d'essai

Deux séries d'essais ont été effectuées pour chacun des matériaux (fer pur et acier pétrolier X65), d'abord dans la solution-modèle et ensuite dans la solution NACE A sous 1 bar de H_2S avec et sans O_2 pendant 3 à 4 semaines. Les courbes de l'évolution du pH des solutions d'essai sont présentées à la Figure 92.

Dans la solution modèle (Figure 92.a), les essais menés sur fer pur ont montré que la pollution par O_2 conduisait à une baisse continue du pH, qui passe de 4.3 en début de test à environ 3.2 après 3 à 4 semaines. Cette baisse de pH a été expliquée au chapitre 2, par les réactions entre H_2S et O_2 produisant des ions sulfates, sulfites, thioulfates et dans une certaine mesure du soufre élémentaire. Ces réactions produisent également des protons qui acidifient le milieu d'essai. La même tendance est observée lorsqu'on remplace le fer pur par l'acier X65. En absence de pollution par l' O_2 , le pH se stabilise à 4.4, sous l'effet de la saturation en sulfure de fer. Par contre en présence de O_2 on observe une diminution continue du pH jusqu'à environ 3.7 à la fin de l'essai. Cette valeur de pH en fin d'essai avec l'acier pétrolier en présence de O_2 dans la solution-modèle est légèrement plus faible que celle observée dans la même solution avec le fer pur (3.2). Cette différence pourrait être liée à la teneur de O_2 plus basse pour l'essai avec l'acier pétrolier (300 ppb contre 500 ppb), limitant ainsi la réaction H_2S - O_2 et par conséquent la production de proton.

Dans la solution NACE A (Figure 92.b), on observe également une baisse de pH en présence de O_2 mais cette baisse de pH est nettement moins marquée (0.4 unité de pH). La présence de l'acide acétique masque ainsi partiellement la contribution des produits de réaction $H_2S - O_2$. Pour ces tests en solution NACE A, on constate également que l'acidification est moindre pour l'acier X65 par rapport au fer pur, probablement à cause d'un apport plus faible en oxygène.

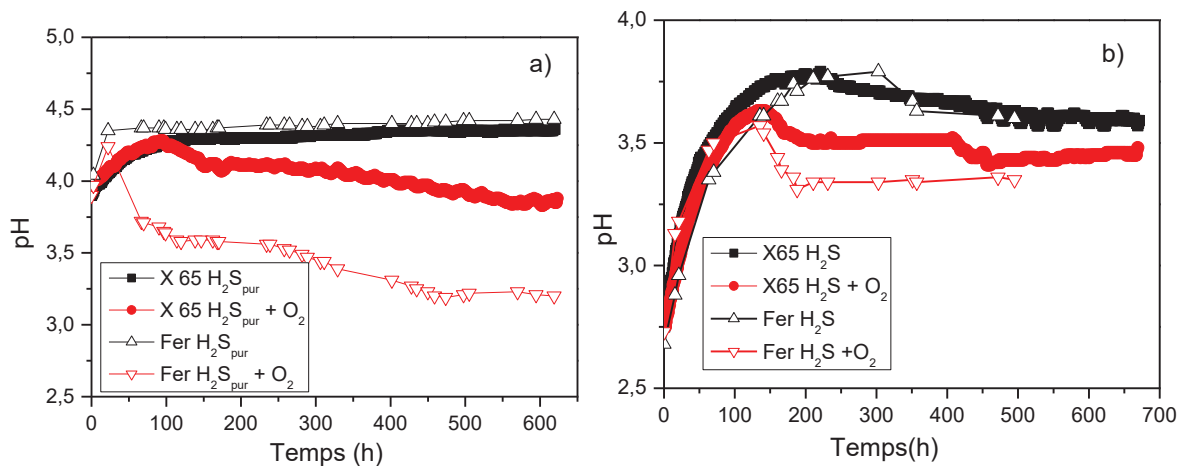


Figure 92 : évolution du pH des solution d'essai sous 1 bar de H_2S avec et sans O_2 a) solution-modèle
b) solution NACE A.

2.2 Effet sur la vitesse de corrosion

Nous avons observé au chapitre 3 pour les conditions modèles (solution-modèle et fer pur) sous 1 bar de H_2S , qu'en présence d'oxygène la vitesse de corrosion augmente d'un facteur proche de 2, et que cette augmentation de la vitesse de corrosion en présence de O_2 est principalement associée à la baisse du pH observée dans cette condition d'essai. Dans la solution NACE A avec le fer pur, nous avons également observé que la vitesse de corrosion augmente d'un facteur 2 en présence de O_2 . Nous avons enfin observé que les vitesses de corrosion sont 2 fois plus grandes pour les essais dans la solution NACE A comparées aux essais dans la solution-modèle. Le pH plus faible dans la solution NACE A semble être une des raisons principales de cet écart. Par ailleurs, la présence d'ions acétates qui forment un complexe avec le fer dissous limite la précipitation des sulfures de fer et favorise la corrosion du métal.

Nous observons un comportement similaire pour l'acier pétrolier X65 dans les deux solutions d'essai (Figure 93). Dans la solution-modèle la vitesse de corrosion est d'environ 1.5 fois plus élevée en présence de O_2 . Tout comme pour le fer pur, cette augmentation de la vitesse de corrosion est liée à la baisse du pH de la solution d'essai observée. Cette baisse étant un peu plus faible pour les tests sur l'acier X65 (en raison d'une teneur plus faible en O_2), il est donc normal de trouver un facteur d'aggravation un peu moins marqué. Dans la solution NACE A la vitesse de corrosion en présence de O_2 est d'environ deux fois plus élevée comparée à l'essai en absence de O_2 . Il est à noter que dans les deux solutions d'essai pour chacune des conditions (avec et sans O_2) et pour les deux matériaux d'études, nous avons obtenu des vitesses de corrosion du même ordre de grandeur.

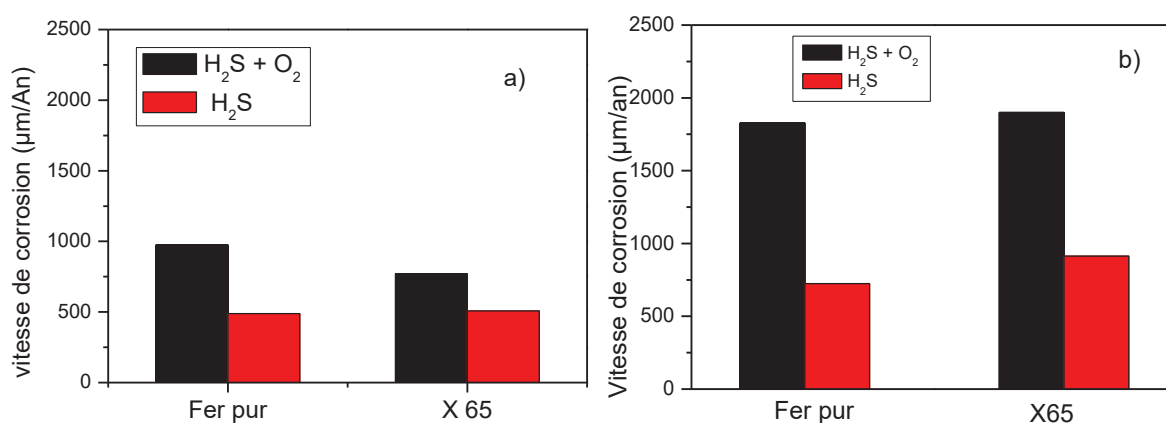


Figure 93 : Vitesses de corrosion par perte de masse sous 1 bar de H_2S avec et sans O_2 pour le fer pur et l'acier X65 dans a) solution-modèle et b) solution NACE A.

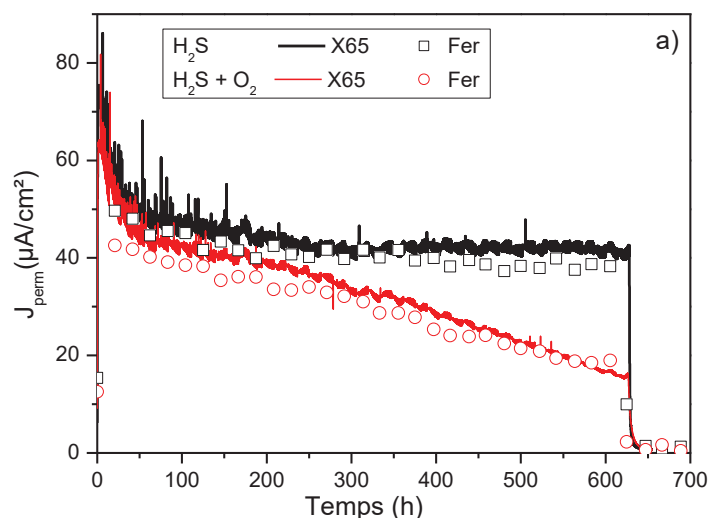
En résumé on observe des vitesses de corrosion similaires pour les deux types de matériau dans les deux solutions d'essai. En présence de O_2 , on observe une augmentation systématique de la vitesse de corrosion d'un facteur d'environ 2. Les vitesses de corrosion sont plus élevées d'un facteur d'environ

2 dans la solution NACE A comparée à la solution-modèle. L'effet complexant des ions acétates et la valeur du pH de la solution NACE A plus faible, sont les causes les plus plausibles pour justifier ces valeurs de vitesses de corrosion plus élevées.

2.3 Effet sur le chargement en hydrogène des aciers

Nous avons étudié en détail le chargement en hydrogène dans le fer pur dans les conditions modèles au chapitre 4, sous 1 bar de H₂S avec et sans O₂. Nous avons observé que sous 1 bar de H₂S en absence de O₂ avec le fer pur, on a un transitoire de perméation qui passe par un maximum à environ 60 μA/cm², puis se stabilise autour de 40 μA/cm² et reste stable pendant au moins 3 à 4 semaines. Ce résultat en bonne corrélation avec la vitesse de corrosion conduit à un rendement de perméation d'environ 100 % sur toute la durée de l'essai. En présence d'oxygène, nous avons observé une décroissance continue du flux de perméation d'environ 50 μA/cm², jusqu'environ 19 μA/cm² en fin d'essai, et un rendement de perméation variant de 100 % en début d'essai à moins de 20 % en fin d'essai.

Les transitoires de perméation des deux matériaux (fer pur et acier X 65) dans la solution-modèle sont présentés sur la Figure 94.a. Nous observons une parfaite corrélation entre les transitoires de perméation des deux matériaux en présence et en absence de O₂. En effet le transitoire de perméation de l'acier X65 en absence de O₂ passe par un maximum autour de 75 μA/cm², pour se stabiliser autour de 40 μA/cm² et reste inchangé jusqu'à à la fin de l'essai. Pour l'essai en présence de O₂, la densité de courant de perméation de l'acier X65 a un pic maximal initial de 75 μA/cm², et évolue rapidement vers 40 μA/cm² jusqu'à 200 h d'essai, puis on observe une diminution continue de cette densité de courant de perméation jusqu'à environ 18 μA/cm² à la fin du test. Cette bonne superposition des transitoires de perméation des deux matériaux dans la solution-modèle suggère une similitude dans le mécanisme de chargement en hydrogène pour ces deux matériaux dans ces conditions d'essai précises.



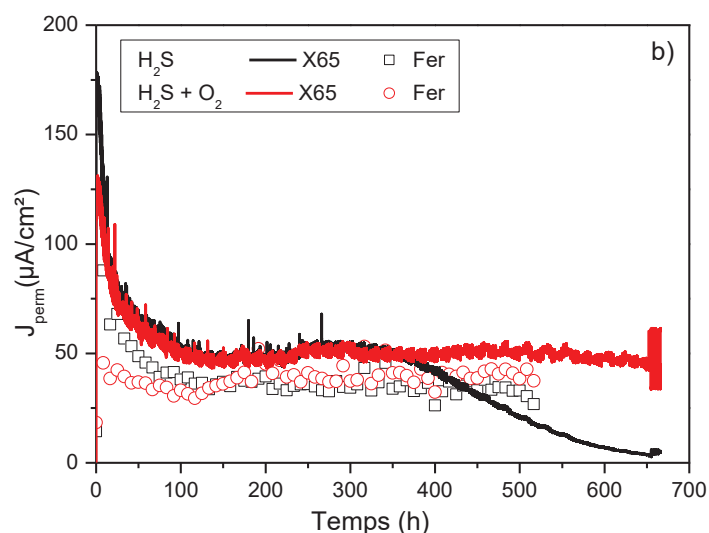


Figure 94 : Transitoires de perméation du fer pur et de l'acier X65 sous 1 bar de H_2S avec et sans O_2 dans a) solution modèle et b) solution NACE A.

Les courbes de perméation mesurées dans la solution NACE A sont présentées sur la Figure 94 b. Jusqu'à environ 350 heures de test, les résultats sont très similaires entre le fer pur et l'acier X65. Comme dans la solution-modèle pour le fer pur, un plus grand pic de courant de perméation est observé en absence de O_2 . Toutefois, la densité de courant de perméation évolue très rapidement dans les deux conditions (avec et sans O_2) à la même valeur (autour de 40 à 50 $\mu A/cm^2$).

Un premier résultat notable est l'absence de diminution du courant de perméation en présence de O_2 , contrairement à ce qui est observé dans la solution modèle (Figure 94 a). Il est donc probable que l'acide acétique ou les ions acétates entrent en compétition avec les espèces adsorbées impliquées dans le chargement de l'hydrogène, et minimisent les perturbations induites par les produits des réactions entre O_2 et H_2S .

L'autre résultat marquant est observé après 350 h d'essai pour l'acier X65 en milieu exempt de pollution par l'oxygène. Dans ce cas, après le plateau initial observé entre 100 h et 350 h d'essai à environ 50 $\mu A/cm^2$, le courant de perméation diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur quasi nulle. Ce comportement a été reproduit sur plusieurs tests similaires. Ainsi, pour cet acier X65, deux comportements opposés vis-à-vis de la pollution par l' O_2 sont observés en fonction de la solution d'essai : dans la solution modèle, le chargement en hydrogène diminue sensiblement en présence de O_2 , alors que dans la solution NACE A cette diminution est observée en absence de O_2 .

Ce résultat traduit également un impact significatif du matériau, puisque ce comportement n'est pas observé pour le fer pur en solution NACE A sans O_2 pour les durées de test réalisées.

En résumé, ces mesures de perméation d'hydrogène réalisées dans deux types de solutions (solution modèle à 35 g/L NaCl et solution NACE A contenant en plus de l'acide acétique) et pour deux métaux différents (fer pur et acier X65) montrent :

- des effets liés à la solution corrosive, avec pour un matériau donné des comportements différents entre la solution modèle et la solution NACE A.
- des effets liés au matériau, avec des comportements différents entre le fer pur et l'acier X65, observés essentiellement dans la solution NACE A.

L'analyse des diagrammes d'impédance, présentés dans le paragraphe suivant, permet de discuter de manière un peu plus complète ces différents résultats.

2.4 Etude de l'évolution de l'interface métal/électrolyte par impédance électrochimique.

Les diagrammes de Nyquist mesurés sur le fer pur dans la solution NACE A en absence et en présence de O_2 , sont présentés à la Figure 95.

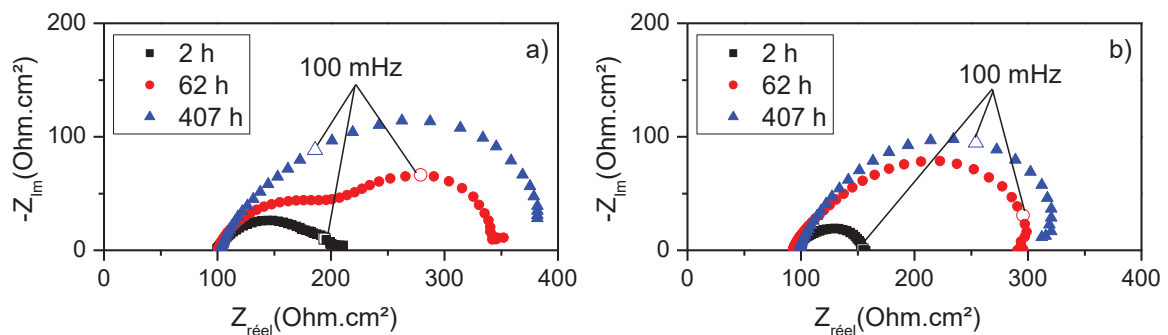


Figure 95 : Evolution des allures d'impédance sur fer pur dans la solution NACE A sous 1 bar de H_2S
a) sans O_2 , b) avec O_2 .

En absence de O_2 , nous observons que le diagramme d'impédance aux temps courts est constitué de deux boucles capacitives. Le diamètre de ces deux boucles augmente avec le temps et aux temps longs on a l'impression de n'avoir qu'une seule boucle capacitive, légèrement aplatie aux plus hautes fréquences. Ces diagrammes d'impédance mesurés sur fer pur dans la solution NACE A n'ont pas été analysés en détail, par manque de temps. Néanmoins, leurs allures ont été comparées à celles obtenues dans la solution modèle et décrites en détail au chapitre 3.

Ces résultats sur fer pur en solution NACE A diffèrent assez significativement de ceux obtenus dans la solution modèle. En particulier, dans la solution modèle, la seconde boucle capacitive était nettement plus marquée (résistance plus importante) pour les durées d'immersion courtes. D'après l'analyse menée au chapitre 3, cette seconde boucle est associée à l'étape d'adsorption – désorption du processus anodique de dissolution du fer. La présence d'acide acétique semble donc modifier de manière assez sensible cette réaction en surface. Par ailleurs, pour les temps longs, on ne retrouve pas

ici de comportement d'électrode poreuse avec un aplatissement des diagrammes d'impédance selon une droite inclinée à 45°. Il y a donc aussi un effet de l'acide acétique sur la nature et la morphologie du dépôt de corrosion formé en surface de l'électrode. En présence de O₂, les diagrammes d'impédance mesurés sur le fer pur sont constitués d'une seule boucle capacitive (ou de deux boucles imbriquées) qui augmente de diamètre dans les premiers jours, puis se stabilise. Comme évoqué ci-dessus en présence d'O₂, la principale différence avec les tests menés en solution modèle réside dans la seconde boucle capacitive à basse fréquence, associée aux phénomènes d'adsorption – désorption du processus anodique. Ceci pourrait constituer une piste intéressante pour expliquer la baisse de l'efficacité du chargement en hydrogène, dont on sait qu'il est lié à des espèces adsorbées.

La Figure 96 présente les diagrammes de Nyquist mesurés sur la membrane en acier pétrolier X65 en présence et en absence de O₂.

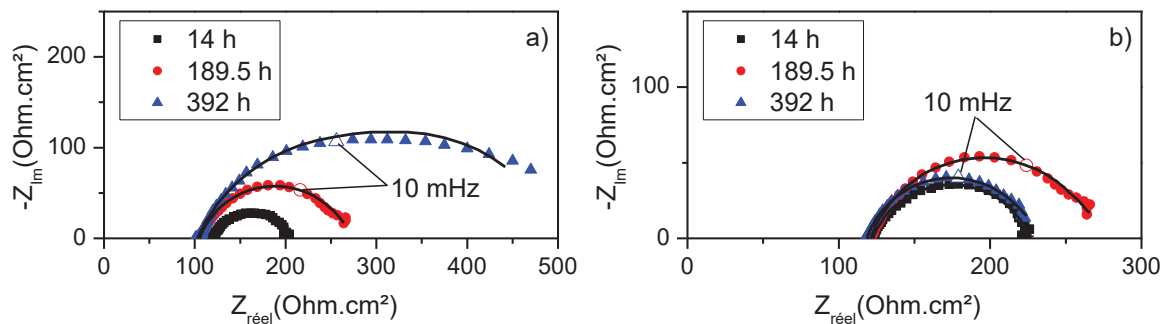


Figure 96 : Allures diagrammes d'impédance sur acier X65 sous 1 bar de H₂S dans solution NACE A a) sans O₂ b) avec O₂. Comparaison avec les diagrammes simulés.

Les diagrammes d'impédance sont constitués d'une seule boucle capacitive qui augmente avec le temps pour l'essai en absence de O₂. Par contre en présence de O₂, le diamètre de la boucle capacitive est plus faible comparée à l'essai sans O₂, et ce diamètre augmente pendant les premières heures du test puis diminue jusqu'à la fin de l'essai traduisant une évolution non monotone de la vitesse de corrosion. Les différences observées sur les allures des diagrammes d'impédances des deux matériaux en absence de O₂ ne sont pas surprenantes compte tenu des transitoires de perméation obtenus pour ces deux conditions d'essai.

Une analyse plus poussée des diagrammes de SIE mesurés sur l'acier pétrolier X65 en présence et en absence de O₂ dans la solution NACE A a été menée. Au vu de l'allure des diagrammes ne faisant apparaître qu'une seule boucle capacitive (Figure 96), un simple circuit R_t // CPE_{dl} a été utilisé. L'évolution temporelle des valeurs de R_t obtenues a été utilisée afin de calculer la densité de courant de corrosion, selon la même méthodologie que celle décrite au chapitre 3.

Les densités de courant de corrosion dans les deux conditions (avec et sans O_2) pour l'acier X 65 ont ainsi pu être calculées et sont comparées à la Figure 97 aux densités de courant de perméation des conditions d'essais correspondantes.

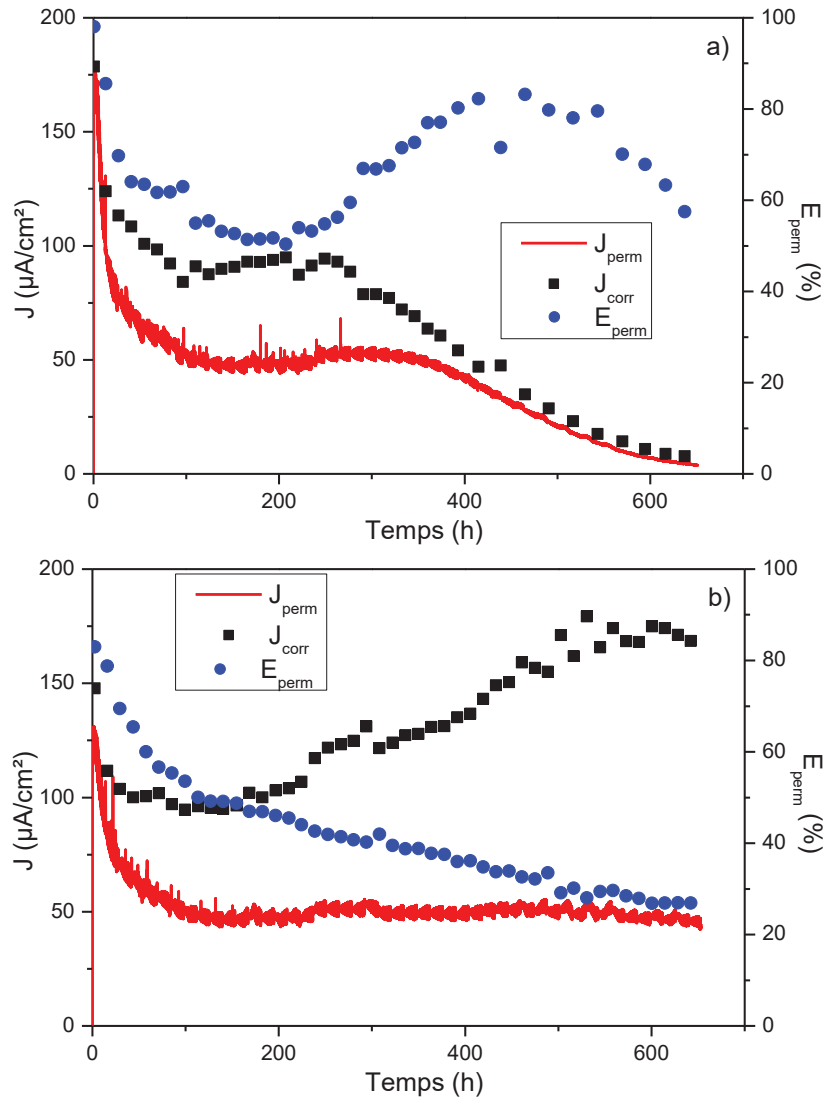


Figure 97 : Comparaisons entre J_{corr} et J_{perm} sur acier X65 dans la solution NACE A saturée de H_2S a) sans O_2 b) avec O_2 .

En absence de O_2 , nous observons une évolution parallèle de J_{perm} et J_{corr} (Figure 98.a). En effet après 400 h de test, nous observons une décroissance continue de la densité de courant de corrosion jusqu'à moins de $5 \mu A/cm^2$. Durant tout le test, le rendement de perméation conserve un niveau élevé, au-delà de 60 %. La baisse du courant de perméation observée après 400 h est donc la conséquence directe d'une diminution de la vitesse de corrosion. Cette dernière est probablement associée à la formation d'un dépôt très protecteur.

Par contre en présence de O_2 , le courant de corrosion a une allure similaire au courant de perméation pendant les 200 premières heures, puis augmente continuellement jusqu'à la fin de l'essai. Comme

déjà observé sur fer pur en solution modèle, le rendement de perméation diminue de manière continue avec le temps, et atteint environ 20 % après 3.5 semaines de test.

Nous pouvons noter enfin que les vitesses de corrosion déduites de l'analyse des mesures de SIE sont en bon accord avec les vitesses de corrosion moyenne obtenues par perte de masse (environ 1 mm/an en absence de O_2 et 2 mm/an en présence de O_2). Cette vérification nous conforte dans le choix d'utiliser un simple circuit $R_t // C_{dl}$ pour cette analyse des diagrammes d'impédance.

3 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier l'effet de la solution d'essai et du type de matériaux sur la corrosion et le chargement en hydrogène dans un milieu contenant simultanément H_2S et O_2 . Nous observons qu'en présence de O_2 , la vitesse de corrosion est augmentée d'un facteur 2 indépendamment de la solution ou de la nature du matériaux d'essai. Par contre dans la solution NACE A contenant de l'acide acétique, on peut se rendre compte que la vitesse de corrosion est deux fois plus grande comparée à l'essai dans la solution-modèle. Le pH plus faible dans la solution NACE A semble être le principal paramètre incriminé conduisant à cette vitesse de corrosion plus élevée.

Nous observons une parfaite similitude entre les transitoires de perméation mesurés sur fer pur et sur X65 dans la solution-modèle avec et sans O_2 . Dans cette solution contenant uniquement du NaCl en plus des gaz dissous, l'apport continu d'oxygène conduit à une baisse continue du courant de perméation, alors que le pH devient plus acide.

Par contre, les résultats de perméation d'hydrogène diffèrent plus sensiblement lorsqu'on compare ceux obtenus dans la solution modèle et dans la solution NACE A. En présence d'oxygène, on ne retrouve pas de baisse de courant de perméation dans la solution NACE A. Il est donc probable que les ions acétates perturbent les réactions de surface impliquées dans le mécanisme de chargement. Cette hypothèse est confortée par les mesures d'impédance, qui montrent dans la solution NACE A un changement important de la contribution basse fréquence attribuée à une étape anodique d'adsorption-désorption.

Par ailleurs, nous observons aussi dans la solution NACE A en absence de O_2 des transitoires de perméation différents d'un type de matériau à l'autre (effet matériau). Plus précisément, l'acier X65 subit une chute très importante du courant de perméation après environ 2 semaines de test. L'analyse des diagrammes SIE de l'acier pétrolier montre une similitude entre les allures d'évolution du courant de corrosion et du courant de perméation. La chute importante du courant de perméation observée en absence de O_2 est donc liée à la formation d'un dépôt très protecteur, limitant à la fois la corrosion et le chargement. Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion par perte de masse et la vitesse de corrosion moyenne tirée de l'analyse SIE est obtenue. Le rendement de perméation reste élevé durant tout le test en absence de O_2 (60 à 80 %), comme déjà observé pour le fer pur dans la solution modèle. Nous observons également un rendement de perméation qui diminue avec le temps en présence de O_2 .

Conclusion générale

La corrosion des aciers dans l'industrie pétrolière et gazière, et l'évaluation des risques de fragilisation par l'hydrogène bénéficient de nos jours d'une expérience abondante et de méthodes de qualification éprouvées. Néanmoins, la dangerosité des produits concernés et le caractère soudain des ruptures par fissuration rendent toute avarie potentiellement catastrophique, et imposent donc un niveau de maîtrise très élevé. Avec l'émergence de nouvelles techniques d'extraction du pétrole, le risque d'infiltration de faible quantité d'oxygène dans les milieux naturellement anoxiques n'est pas à exclure complètement. Compte tenu du manque de données expérimentales sur la corrosion et la fissuration des aciers en milieu H_2S sous faible pollution d'oxygène, il est possible que des risques non encore identifiés apparaissent. Cette thèse a pour objectif principal d'améliorer la compréhension de l'effet de l'oxygène sur la corrosion et le chargement en hydrogène des aciers en milieu H_2S . Il est en particulier question de comprendre la chimie de la réaction H_2S-O_2 dans le milieu corrosif et de comprendre les mécanismes de corrosion et de chargement en hydrogène en présence de traces d' O_2 .

Le travail réalisé lors de cette thèse a porté sur les 3 axes visés : réactions chimiques en solution, réactions électrochimiques de corrosion, chargement en hydrogène. Ces trois axes structurent le document de thèse et en constituent les trois principaux chapitres. Pour chacun des axes visés, un travail bibliographique préalable a été réalisé, et a permis de sélectionner les méthodes expérimentales à mettre en œuvre. Celles-ci ont ensuite été mises en place, et des résultats ont été obtenus, permettant d'apporter un certain nombre de réponses aux problèmes posés et aussi, de présenter les pistes les plus prometteuses pour la poursuite du travail.

Un montage expérimental de référence, qui permet de contrôler assez précisément les pressions partielles d' H_2S et d'oxygène en contact avec une solution aqueuse, a été mis en place. Ce montage,

peut être utilisé pour la caractérisation chimique des réactions H_2S-O_2 , et peut être utilisé pour la réalisation d'essais de corrosion et de chargement en hydrogène sur des coupons métalliques.

Les réactions chimiques entre H_2S et O_2 ont été étudiées dans le second chapitre. L'analyse de la littérature a permis d'identifier environ 57 espèces soufre-oxygène. Une étude théorique basée sur les calculs thermodynamiques (diagramme E-pH) a été effectuée en parallèle du travail expérimental pour prédire la composition du milieu corrosif et les équilibres susceptibles de se produire. Les ions sulfates, thiosulfates et sulfites ont été identifiées comme principaux produits de réactions possibles. La caractérisation expérimentale a confirmé que ce sont les espèces majoritaires détectées en solution ; elles représentent 70 à 80 % des espèces soufre-oxygène dissous en solution. On observe également un dépôt de soufre élémentaire sur les parois des réacteurs d'essai. La réaction H_2S-O_2 conduit également à la formation de protons, conduisant à une baisse du pH de la solution d'essai. Les calculs de minimisation d'énergies libres de Gibbs ont permis de retrouver les teneurs en sulfates et le pH de la solution-modèle sous 1 bar de H_2S avec une bonne approximation. Ces calculs ont également montré que dans nos conditions de tests, moins de 1 % de l'oxygène introduit dans le milieu d'essai réagissait avec le H_2S . Le reste de l' O_2 , ressort du système dans le flux gazeux (bullage permanent dans nos réacteurs d'essais de corrosion). Les diagrammes E-pH et les calculs de minimisation d'énergies libres de Gibbs constituent donc des outils très complémentaires pour la prévision des systèmes aqueux contenant de H_2S et continuellement pollués par O_2 .

La corrosion en milieu H_2S ou $H_2S + O_2$ a été examinée au chapitre 3, sous l'angle des dépôts formés en surface du métal et sous l'angle électrochimique. Les réactions cathodiques généralement acceptées lors de la corrosion des aciers en milieu H_2S sont la réduction du proton et la réduction directe du H_2S . En présence d'oxygène, ce dernier peut également être réduit. Nous avons expérimentalement mis en évidence des contributions cathodiques sur EDT en acier inox 316L, des réductions directes de H_2S , du proton et de l'oxygène. La vague liée à la réduction de l'oxygène n'est pas observée sur l'acier peu allié, car elle se produit dans un domaine de potentiel dominé par la réaction anodique de dissolution du fer.

L'évaluation de la vitesse de corrosion par perte de masse montre une grande augmentation de la vitesse de la corrosion en présence d'oxygène d'un facteur d'environ deux, sous 1 bar de H_2S , autant dans la solution-modèle à 35 g/L NaCl que dans la solution standardisée NACE A contenant de l'acide acétique pour 3 à 4 semaines d'exposition. Sous faibles teneurs de H_2S , les vitesses de corrosion par perte de masse ont également été évaluées dans la solution-modèle et nous avons observé dans tous les cas de figure, une augmentation de la vitesse de corrosion en présence de O_2 parfois d'un facteur supérieur à 10. Des différences ont également été observées sur la morphologie et l'homogénéité des dépôts de corrosion, avec plus d'oxydes, de soufre élémentaire et de certains sulfures de fer en

présence de O_2 . Un modèle d'impédance a été développé pour la corrosion du fer pur sous 1 bar d' H_2S , avec deux contributions distinctes: i / une impédance anodique faradique consistant en une réaction en deux étapes avec transfert de charge et adsorption-désorption et i_2 / l'impédance du film de sulfure de fer (mackinawite) conducteur et hautement poreux. Ce modèle d'impédance est entièrement compatible avec les propositions antérieures de la littérature, et sa signification physique est maintenant bien établie. Les vitesses de corrosion déduites de l'analyse des diagrammes SIE sont en très bon accord avec les vitesses de corrosion obtenues par perte de masse.

Le chargement en hydrogène a été abordé au chapitre 4. Il est observé que dans toutes les conditions d'essai dans la solution-modèle, le transitoire de perméation est légèrement plus faible en présence de O_2 , malgré une diminution continue du pH par rapport à la condition de référence sans O_2 . Sous 1 bar de H_2S dans la solution-modèle, on observe une décroissance continue du transitoire de perméation en présence de O_2 , qui n'est pas observée pour les autres teneurs en H_2S . L'évaluation du rendement de perméation au cours du temps a été effectuée, et il est observé qu'en absence d'oxygène, le rendement de perméation est proche de 100 %. Par contre en présence de O_2 , le rendement de perméation diminue de manière continue au fil du temps, pour atteindre des valeurs comprises entre 10 et 20 % après 4 semaines de test alors qu'il était proche de 100 % au démarrage. Les hypothèses plausibles pouvant expliquer cette baisse du rendement de perméation en présence de O_2 sont : les contributions cathodiques supplémentaires par des réactions non hydrogénantes, et une diminution de la promotion d'entrée de l'hydrogène à la surface de l'acier par compétition entre adsorbats sulfurés et d'autres anions issus de la réaction H_2S-O_2 .

Dans un dernier chapitre, des premiers essais expérimentaux sont proposés avec des systèmes plus représentatifs des applications industrielles en terme de matériau (utilisation d'un acier pétrolier de type API X65) et de milieu corrosif (solution saline contenant également de l'acide acétique). En solution modèle contenant uniquement du chlorure de sodium, des résultats similaires sont obtenus entre le fer pur et l'acier X65, avec une quasi-superposition des transitoires de perméation des deux matériaux en présence et en absence de O_2 . Par contre, les résultats de perméation d'hydrogène diffèrent plus sensiblement entre les deux matériaux pour les tests réalisés dans la solution NACE A. En présence d'oxygène, on ne retrouve pas de baisse de courant de perméation dans la solution NACE A. Plus encore, nous observons aussi dans la solution NACE A en absence de O_2 des transitoires de perméation différents d'un type de matériau à l'autre, avec une baisse très prononcée du courant de perméation après 2 semaines d'essai pour l'acier X65. Dans cette condition de test, l'analyse des diagrammes SIE montre une similitude entre les allures d'évolution du courant de corrosion et du courant de perméation, permettant d'attribuer cette baisse de courant de perméation à la formation d'un dépôt très protecteur. Le rendement de perméation reste élevé durant tout le test en absence de O_2 (60 à 80 %), mais diminue avec le temps en présence de O_2 . La composition de la solution d'essai et la nature du matériau semblent donc avoir un effet sur le chargement en hydrogène.

Ce travail de thèse ayant apporté quelques solutions, a également permis de mettre en évidence de nouvelles pistes à explorer et soulevé de nouvelles interrogations. Ainsi, pour l'étude du chargement en hydrogène des aciers, le couplage entre mesures de perméation électrochimique en sortie de la membrane et d'impédance électrochimique en entrée semble très prometteur. En effet il donne des informations très intéressantes et est jusqu'ici très peu utilisé dans la littérature.

Par ailleurs le modèle d'impédance « électrode poreuse » pourrait être utilisé pour mieux comprendre la corrosion des aciers en milieu H_2S , compte tenu de la nature conductrice et pulvérulente des sulfures de fer. De même, des investigations plus poussées doivent être effectuées sur la partie basse fréquence des diagrammes d'impédances obtenus en milieu H_2S (boucle capacitive adsorption/désorption), afin de déterminer s'il existe un lien entre le processus que représente cette boucle et le chargement en hydrogène, dont on sait qu'il fait intervenir des intermédiaires adsorbés.

Ce travail de thèse s'est intéressé particulièrement à un système modèle assez éloigné des systèmes industriels réels ils seraient donc utile d'effectuer des études dans des systèmes plus représentatifs des milieux réels (pétroliers ou non pétroliers). D'autres types d'aciers avec des microstructures variées pourraient être étudiés, d'autant plus que nous avons observé des différences importantes entre le fer pur et l'acier X65 lors des essais de perméation électrochimique.

D'autres compositions de solutions pourraient également être testées, notamment celles préconisées dans les méthodes NACE TM0284 et NACE TM0177, mais aussi dans d'autres fluides « géologiques » ou représentatifs de la production du biogaz. Par ailleurs, l'essentiel des essais de la thèse ont été réalisés avec le H_2S comme seul gaz acide. Généralement, dans les milieux de production du pétrole et du gaz on rencontre surtout du CO_2 comme gaz acide; il peut être alors très important et plus représentatif de considérer un système contenant simultanément du H_2S et du CO_2 . Des teneurs variables d'oxygène peuvent également être considérées avec un régime d'apport continu ou non. Les essais ayant été effectués exclusivement à $T=24\pm 2^\circ C$, l'effet de la variation de la température peut également être étudié. Enfin, des essais peuvent également être réalisés en tenant compte du régime d'écoulement du fluide d'essai (turbulent/laminaire).

Références bibliographiques

- [1] Technical report from Vienna University of technology, Institute of chemical engineering, Reasearch division thermal process engineering and simulation, Biomethane Regions IEE/10/130, mai 2012.
- [2] NACE TM0284-2016 Evaluation of pipeline and pressure vessel steel for resistance to hydrogen induced cracking.Item N°21215, NACE international, 2016.
- [3] NACE-TM0177-2016 Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments.Item N°21212, NACE International, 2016
- [4] D. Rickard (Ed.), Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks, Volume 65, 1st edition, Elsevier, 2012. p816.
- [5] C. Plenneveaux, Etude des risques de corrosion et de rupture différée des aciers en présence d'H₂S dans les conditions d'exploration de pétrole et de gaz à haute pression et haute température Thèse de doctorat, Institut National des sciences appliquées de Lyon, 2012.
- [6] W. Sun., Kinetics of iron carbonate and iron sulfide scale formation in CO₂/H₂S corrosion Thèse de doctorat, The Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, 2006.
- [7] J.L. Crolet, M. Pourbaix, A. Pourbaix, The Role of trace amounts of oxygen on the corrosivity of H₂S media, Corrosion/91 paper 22, 10-15 March, Cincinnati, OH (USA), NACE International, 1991.
- [8] Y. Zheng, Electrochemical mechanism and model of H₂S corrosion of carbon steel Thèse de doctorat, The Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, 2015.
- [9] Y. Song, A. Palencsár, G. Svenningsen, J. Kvarckvål, T. Hemmingsen., Corrosion 68 (2012) 662–671.

- [10] F. J. Millero, *marine chemistry* 18 (1986) 121–147.
- [11] F. J. Millero, S. Hublinger, M. Fernandez, et S. Garnett, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 439–443.
- [12] J. Boulegue, C. Lord, et T. M. Church, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46 (1982) 453 to 464.
- [13] J. Boulegue., *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41 (1977) 1751–1758.
- [14] T. Hemmingsen., *Electrochimica Acta* 37 (1992) 2775–2784.
- [15] J. W. O'Reilly, G. W. Dicoski, M. J. Shaw, P. R. Haddad.R., *Analytica Chimica Acta* 432 (2001) 165–192.
- [16] T. Almgren and I. Hagstrom, *Water Research.* 8 (1974) 395–400.
- [17] M. Avrahami, R. M. Golding., *J. Chem. Soc., A* (1968) 647–651.
- [18] K. Y. Chen, J. C. Morris., *Journal of the Sanitary Engineering Division* 98 (1972) 215–227.
- [19] J. D. Cline et F. A. Richards, *Environ. Sci. Technol.* 3 (1969) 838–843.
- [20] W.W. Broenkow, J. D. Cline, *Colorimetric determination of dissolved oxygen at low Concentration Department of oceanography, University of Washington Seattle* 98105, 1969.
- [22] L. Choudhary, D. D. Macdonald, A. Alfantazi., *Corrosion* 71 (2015) 1147–1168.
- [23] D. A. Dohnalek et J. A. FitzPatrick., *Journal AWWA* 6 (1983) 298–308.
- [24] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, Pergamon Press Ltd, 1966.
- [25] M. Pourbaix, A. Pourbaix, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (1992) 3157–3178.
- [26] J. Bouet et J. P. Brenet, *Corrosion Science* 3 (1963) 51–61.
- [27] A. Melendez, et J. Brenet, *Electrochimica Acta* 15 (1970) 173–177.
- [28] M. Pourbaix, *Corrosion Science* 30 (1990) 963–988.
- [29] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann Eds., 1997.
- [30] P. J. Bannyck, M. Piens, *Progress in Organic Coatings* 7 (1979) 113–139.
- [31] Y. Verchier, et F. Lemaître., *De l'oxydoréduction à l'électrochimie*, Ellipses Eds., Paris, 2006.
- [32] E. D. Verink Jr., *J. of Educ. Modules Mater. Sci. Eng.* 1 (1979) 535.
- [33] *ASM handbook/ 13,A, Corrosion: Fundamentals, testing and protection*, ASM International, 2003.
- [34] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruche., *Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes.*, 6th ed., Dunod, 2004.
- [35] L. Szekeres, *Talanta* 21 (1974) 1–44.
- [36] T. Koh, *Analytical sciences* 6 (1990) 3–14.
- [37] T. Koh and K. Okabe., *Analyst* 119 (1994) 2457–2461.
- [38] D. A. Holman, A. W. Thompson, et D. W. Bennett, *Anal. Chem.* 66 (1994) 1378–1384.
- [39] B. Meyer, M. Ospina et B. Peter., *Analytica Chimica Acta* 117 (1980) 301–311.

- [40] A.S. S. Milicev, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 45 (1989) 225–228.
- [41] G. W. Luther III, A. E. Giblin, et R. Varsolona, *Limnology and oceanography* 30 (1985) 727–736.
- [42] N. Batina, I. Ciglemecki et B. Cosovic, *Analytica Chimica Acta* (1992) 157–164.
- [43] A.J. M. Caude, *Techniques de l'ingénieur P 1445 V2* (1996) 1–9.
- [44] L. Rong, B. Sheetal, S. Kannan et C. Pohl, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA (2009) 1–4.
- [45] A. Beveridge, W. F. Pickering et J. Slavek., *Talanta* 35 (1987) 307–310.
- [46] Y. Zheng, J. Ning, B. Brown, S. Nestic, *Corrosion* 71 (2015) 316–325.
- [47] P. Bai, S. Zheng, H. Zhao, Y. Ding, J. Wu, C. Chen., *Corrosion Science* 87 (2014) 397–406.
- [48] F. F. Lyle, Jr and H. U. Schutt. *Corrosion 2006 paper 11. 12-15 March. San Diego, CA (USA). NACE International, 2006.*
- [49] J. Boivin, S. Oliphant, *Sulfur Corrosion Due to Oxygen Ingress, Corrosion 2011 paper 120, 13-17 March, Houston, TX (USA), NACE International, 2011.*
- [50] N.G. Park, L. Morello, J. E. Wong, S. A. Maksoud., *Corrosion 2007 paper 663, 11-15 March, Nashville, TN (USA), NACE International, 2007.*
- [51] M.S. Cayard et J.G. Maldonado, *Use and misuse of laboratory tests, Corrosion 2000 paper 132, 26-31 March, Orlando, FL (USA), NACE International, 2000.*
- [52] L. Sow, J. Idrac, P. Mora, et E. Font, *Materials and Corrosion* 66 (2015) 1245–1249.
- [53] D. W. Shoesmith, P. Taylor, M. Grant Bailey et D. G. Owen., *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1007–1015.
- [54] J. B. Sardisco, R. E. Pitts., *Corrosion* 21 (1965) 245–253.
- [55] W. Sun et S. Nestic, *A Mechanistic Model of H₂S Corrosion of Mild Steel, Corrosion 2007 paper 655, 11-15 March, Nashville, TN (USA), NACE International, 2007.*
- [56] W. Sun, S. Nestic, S. Papavinasam., *Corrosion Science* 64 (2008) 586–599.
- [57] P. Taylor, *American Mineralogist* 65 (1980) 1026–1030.
- [58] J. S. Smith, et J. D. A. Miller., *British Corrosion Journal* 10 (2013) 136–143.
- [59] D. R. Morris, L. P. Sampaleanu, et D. N. Veysey, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1228–1235.
- [60] F. H. Meyer, O. L. Riggs, R. L. McGlasson, J.D. Sudbury., *Corrosion* 14 (1958) 69–75.
- [61] A. J. Devey, R. Grau-Crespo, N. H. de Leeuw, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 10960–10967.
- [62] A. Pascual, S. Yoda, M. Barawi, J. M. Clamagirand, J. R. Ares, I. J. Ferrer, C. Sánchez., *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 26440–26446.
- [63] G. Wranglen, *Corrosion Science* 9 (1969) 585–602.
- [64] H. Yanagihara, M. Hasegawa, E. Kita, Y. Wakabayashi, H. Sawa, K. Siratori., *J. Phys. Soc. Jpn.* 75 (2006) 54708.
- [65] J. M. Zhao, Z. Wei, Y. Zuo, X. H. Zhao., *J Appl Electrochem* 35 (2005) 267–271.

- [66] L. G. Benning, R. T. Wilkin, H. L. Barnes., *Chemical Geology* 167 (2000) 25–51.
- [67] J. Ning, Y. Zheng, D. Young, B. Brown, S. Netic., *Corrosion* 70 (2014) 375–389.
- [68] R. Rosli, *The Effect Of Oxygen in Sweet Corrosion of Carbon Steel for Enhanced Oil Recovery applications*. Thèse de doctorat, The Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, 2015.
- [69] U. Schwertmann, R.M. Cornell (Eds.), *Iron Oxides in the Laboratory*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000.
- [70] Y. Lan, E. C. Butler, *Applied Geochemistry* 50 (2014) 1–6.
- [71] S. Netic H. Li, J. Huang et D. Sormaz, *An Open source mechanistic model for CO₂ / H₂S corrosion of carbon steel*, *Corrosion 2009* paper 572, 22-26 March, Atlanta, GA (USA), NACE International, 2009.
- [72] B.Tribollet, J. Kittel, A. Meroufel, F. Ropital, F. Grosjean, E. M. M. Sutter., *Electrochimica Acta* 124 (2014) 46–51.
- [73] Y. Zheng, B. Brown, S. Netic, *Corrosion* 70 (2014) 351–365.
- [74] W. Zhao, Y. Zou, K. Matsuda, Z. Zou., *Corrosion Science* (2015) 1–46.
- [75] B.Brown. Y. Zheng, J. Ning., *Predictive modelling in CO₂ and H₂S containing environment*, *Corrosion 2015* paper 5507, 15-19 March, Dallas, TX (USA), NACE International, 2015.
- [76] Y. Zheng, J. Ning, B. Brown, D. Young, S. Netic., *Mechanistic Study of the Effect of Iron Sulfide Layers on Hydrogen Sulfide Corrosion of Carbon Steel*, *Corrosion 2015* paper 5933, 15-19 March, Dallas, TX (USA), NACE International, 2015.
- [77] J. Kittel, F. Ropital, F. Grosjean, E. M. M. Sutter, B.Tribollet., *Corrosion Science* 66 (2013) 324–329.
- [78] S. Netic, Y. Zheng, B. Brown, J. Ning, *Advancement in Predictive Modelling of Mild Steel corrosion in CO₂ and H₂S Containing Environments*, *Corrosion 2015* paper 6146, 15-19 March, Dallas, TX (USA), NACE International, 2015.
- [79] J. Song et W. A. Curtin., *Nature materials* 12 (2013) 145–151.
- [80] K-L. J. Lee et S. Netic, *EIS investigation of CO₂/H₂S corrosion*, *Corrosion 2004* paper 728, March 28 - April 1, New-Orleans, LO (USA), NACE International, 2004.
- [81] B. J Berkowitz, et H. H. Horowitz, *Hydrogen Embrittlement of steel* 129 (1982) 468–474.
- [82] E. Remita, B. Tribollet, E. Sutter, F. Ropital, X. Longaygue, J. Kittel, C. Taravel-Condât, N. Desamais., *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C41.
- [83] J. Ning, Y. Zheng, B. Brown, D. Young et S. Netic, *Construction and Verification of Pourbaix Diagrams for Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel*, *Corrosion 2015* paper 3907, 15-19 March, Dallas, TX (USA), NACE International, 2015.
- [84] D. Rickard et L. W. George III., *Chemical reviews* 107 (2007) 514–562.
- [85] D.E. Jiang et E. A. Carter., *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19140–19145.

- [86] D. E. Jiang, E. A. Carter., *Surface Science* 583 (2005) 60–68.
- [87] X. Gao, B. Brown, S. Nestic, Localized Corrosion Initiation of Carbon Steel in a CO₂ Environment, *Corrosion* 2014 paper 3880, 9-13 March, San Antonio, TX (USA), NACE International, 2014.
- [88] L. Bing-Wei, Z. Jie, B. Peng-Peng, Z. Shu-qi, A. Teng, et W. Xiang-li, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 25 (2017) 646.
- [89] R. L. Martin, Corrosion Consequences of Oxygen Entry Into Oilfield Brines, *Corrosion* 2002 paper 270, 7-14 April, Denver, CO (USA), NACE International, 2002.
- [90] X. Cheng, H. Ma, S. Chen, X. Chen, Z. Yao., *Corrosion Science* 42 (2000) 299–311.
- [91] X. L. Cheng, H. Y. Ma, J. P. Zhang, X. Chen, S. H. Chen, H. Q. Yang., *Corrosion* 54 (1998) 369–376.
- [92] D. R. Morris, L. P. Sampaleanu, and D. N. Veysey, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1223-1235..
- [93] Z. A. Iofa, V.V. Batrakov, et Cho-Ngok-Ba, *Electrochimica Acta* 9 (1964) 1645–1653.
- [94] C. Ren, D. Liu, Z. Bai, T. Li., *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 305–309.
- [95] J. O'M. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic., *Electrochimica Acta* 4 (1961) 325–361.
- [96] M. Houyi, C. Xiaoliang, L. Guiqiu, C. Shenhao, Q. Zhenlan, Z. Shiyong, N. Lin, *Corrosion Science* 42 (2000) 1669–1683.
- [97] H.Y. Ma, X.L. Cheng, S.H. Chen, G.Q. Li, X. Chen, S.B. Lei, and H.Q. Yang, *Corrosion* 54 (1998) 634–640.
- [98] H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, L. Niu, *Corrosion Science* 42 (2000) 1669–1683.
- [99] M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 266.
- [100] S. Arzola, J. Genescá J, *J Solid State Electrochem* 9 (2005) 197–200.
- [101] H.Y. Ma, X.L. Cheng, S.H. Chen, G.Q. Li, X. Chen, S.B. Lei, H.Q. Yang, *Corrosion* 54 (1998) 634–640.
- [102] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley Eds., Hoboken, N.J., 2008.
- [103] M.A. Veloz, I. González, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 135–144.
- [104] H.H. Tang, M.S. Cayard, Test methods for the evaluation of materials for wet H₂S service, *Corrosion/99*paper 421, 25-30 April, San Antonio, TX (USA), NACE International, 1999.
- [105] D.C. Grahame, *Chem. Rev.* 41 (1947) 441–501.
- [106] M.A.V Devanathan et Z. Stachurski, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1962) 619–623.
- [107] D. Bauer, M. Lamache, C. Colin, G. Cote, *Techniques de l'ingénieur* P2125V1 (1981).
- [108] H.S. Kuo, H. Chang, W.T. Tsai, *Corrosion Science* 41 (1999) 669–684.

- [109] M. Tjelta, J. Kvarekval, 7478: Electrochemistry of Iron Sulfide and its Galvanic Coupling to Carbon Steel in Sour Aqueous Solution, Corrosion 2016 paper 7478, 07-10 March 2016, Vancouver, NACE International, 2016.
- [110] G. Brug, Journal of Electroanalytical Chemistry 176 (1984) 275–295.
- [111] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Electrochimica Acta 55 (2010) 6218–6227.
- [112] R. de Levie, Adv. Electrochem. Eng (1967) 329.
- [113] J. Huang, J. Zhang, J. Electrochem. Soc. 163 (2016) A1983-A2000.
- [114] R. Kant, M.B. Singh, J. Phys. Chem. C 121 (2017) 7164–7174.
- [115] A. Lasia, Journal of Electroanalytical Chemistry 397 (1995) 27–33.
- [116] H.-K. Song, Y.-H. Jung, K.-H. Lee, H. Le Dao, Electrochimica Acta 44 (1999) 3513–3519.
- [117] C. Forot, Application de la perméation d'hydrogène vers la prédiction des risques de fissuration interne des aciers Thèse de Doctorat, Université Lyon 1, 2015.
- [118] P. Marcus (Ed.), Corrosion mechanisms in theory and in practice, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, 2002.
- [119] J O'M. Bockris, J. Mc Breen, et L. Nanis, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 1025–1031.
- [120] A. N. Frumkin, Adv. Electrochem. Eng (1961) 65–117.
- [121] J.L Crolet, M.R Bonis, Revisiting hydrogen in steel, partI: theoretical aspects of charging stress cracking and permeation, Corrosion 2001 paper 67, 11-16 March, Houston, TX (USA), NACE International, 2001
- [122] J.L Crolet, M.R. Bonis, Revisiting hydrogen in steel, partII: experimental verification, Corrosion 2001 paper 72, 11-16 March, Houston, TX (USA), NACE International, 2001,
- [123] B. Le Boucher., Catalytic action of HS- chemisorbed ions on iron in corrosion processes, 4th International Congress on Metallic Corrosion, Amsterdam (The Netherlands), 1972.
- [124] T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Smialowski., Materials and Corrosion 27 (1976) 625–630.
- [125] R.N. Iyer, H.W. Pickering, M. Zamanzadeh, Journal of the Electrochemical Society 136 (1989) 2463–2470.
- [126] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, B. Balland., Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2004.
- [127] S. Y. Qian, B. E. Conway et G. Jerkiewicz, J. Chem. Soc Faraday Trans 94 (1998) 2945–2954.
- [128] S. Duval, R. Antano-Lopez, C. Scomparin, M. Jerome et F. Ropital, Hydrogen permeation through armco iron membranes in sour media., Corrosion 2004 paper 740, March 28 - April 1, New-Orleans, LO (USA), NACE International, 2004.

- [129] A. Staykov, J. Yamabe, B. P. Somerday., *Int. J. Quantum Chem.* 114 (2014) 626–635.
- [130] J. Kittel, F. Ropital, S. Duval, Perméation d'hydrogène dans les aciers en milieu sulfhydrique, *Matériaux* 2006, 14-17 November, Dijon, France, 2006.
- [131] J. Kittel, X. Feugas, J. Creus, Impact of charging conditions and membrane thickness on hydrogen permeation through steel: thick / thin membrane concepts revisited, *Corrosion* 2016 paper 7211, 07-10 March 2016, Vancouver, NACE International, 2016..
- [132] A.N Frumkin, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering* (1963) p. 393.
- [133] B. LE Boucher, Etude du dégagement cathodique de l'hydrogène sur le fer en présence d'hydrogène sulfuré Thèse de Doctorat, Université de Paris, 1963.
- [134] J.L. Crolet, G. Maisonneuve, Construction of a universal scale of severity for hydrogen cracking, *Corrosion* 2000 paper 127, 26-31 March, Orlando, FL (USA), NACE International, 2000.
- [135] M.H. Abd Elhamid, B.G Ateya, K.G weil, and H.W. Pickering, *Corrosion* 57 (2001) 428–432.
- [136] J. Kittel, F. Ropital, J. Pellier, *Corrosion* 64 (2008) 788–799.
- [137] P. Manolatos, M. Jerome et J. Galland., *Electrochimica Acta* 40 (1995) 867–871.
- [138] S.Wach, A.P.Miodownik, J.Mackowiak, *Corrosion Science* 6 (1966).
- [139] S. Tsujikawa, A. Miyasaka, M. Ueda, S. Ando, T. Shibata, T. Haruna, M. Katahira, Y. Yamane, T. Aoki, T. Yamada, *Corrosion* 49 (1993) 409–419.
- [140] P. Marcus, E. Protopopoff, *Corrosion Science* 39 (1997) 1741–1752.
- [141] S.Wach, A.P. Miodownik, *Corrosion Science* 8 (1968).
- [142] T. Zakroczymski, *Scripta Metallurgica* 19 (1985) 521–524.

Annexe 1 : Espèces prise en compte pour le tracer du diagramme E-pH

Listes des espèces sulfurées prise en compte pour le tracé du diagramme E-pH.

Espèces sulfurées	DeltaG (kcal/mol)
H ₂ S(g)	-7,964
S(l)	-0,471
H ₂ S(a)	-6,607
H ₂ SO ₃ (a)	-128,552
H ₂ SO ₄ (ia)	-177,946
H ₂ S ₂ O ₃ (a)	-128,006
H ₂ S ₂ O ₄ (a)	-147,385
H ₂ S ₂ O ₈ (ia)	-266,484
SO ₂ (a)	-71,834
SO ₃ (a)	-125,630
HS(-a)	2,973
HS ₂ (-a)	2,750
HS ₃ (-a)	4,902
HS ₄ (-a)	6,624
HS ₅ (-a)	7,891
HS ₆ (-a)	8,659
HSO ₃ (-a)	-126,103

HSO ₄ (-a)	-180,524
HSO ₅ (-a)	-152,352
HS ₂ O ₃ (-a)	-127,183
HS ₂ O ₄ (-a)	-146,862
HS ₂ O ₅ (-a)	-238,645
HS ₂ O ₆ (-a)	-256,546
HS ₂ O ₇ (-a)	-328,056
HS ₂ O ₈ (-a)	-360,967
HS ₃ O ₃ (-a)	-112,664
HS ₄ O ₃ (-a)	-114,097
HS ₅ O ₃ (-a)	-114,765
HS ₆ O ₃ (-a)	-115,052
HS ₇ O ₃ (-a)	-115,195
S(-2a)	20,548
S ₂ (-2a)	19,055
S ₃ (-2a)	17,657
S ₄ (-2a)	16,589
S ₅ (-2a)	15,821
S ₆ (-2a)	15,827
SO ₃ (-2a)	-116,287
SO ₄ (-2a)	-177,907
S ₂ O ₃ (-2a)	-123,960
S ₂ O ₄ (-2a)	-143,539
S ₂ O ₅ (-2a)	-189,024
S ₂ O ₆ (-2a)	-231,605
S ₂ O ₇ (-2a)	-190,031
S ₂ O ₈ (-2a)	-266,460
S ₃ O ₃ (-2a)	-197,702
S ₃ O ₆ (-2a)	-228,814
S ₄ O ₃ (-2a)	-218,963
S ₄ O ₆ (-2a)	-248,626
S ₅ O ₃ (-2a)	-246,195
S ₅ O ₆ (-2a)	-228,331
S ₆ O ₃ (-2a)	-256,782
S ₆ O ₆ (-2a)	-286,084
S ₇ O ₃ (-2a)	-264,047

S₇O₆(-2a)

-295,261

Annexe 2 : Montage électrochimique

Des précautions particulières ont été prises pour les branchements du montage électrochimique. En effet, comme présenté à la Figure 24, la membrane métallique est l'électrode de travail pour les deux cellules électrochimiques. Pour réaliser donc des mesures simultanément sur la face de sortie et la face d'entrée de la membrane, l'idéal serait d'utiliser deux potentiostats à masse flottante pour éviter que l'application d'un potentiel côté chargement ne vienne perturber les mesures de perméation côté détection.

L'appareil disponible pour cette étude était un potentiostat Biologic VSP 4 voies. Il a fallu adapter les branchements, en plaçant l'électrode de travail à la masse pour éviter toute perturbation. Ces branchements sont décrits sur la Figure 98.

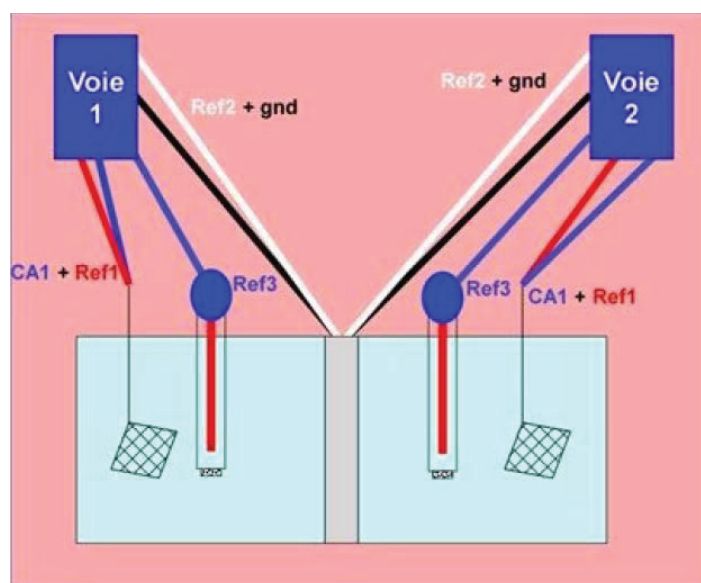


Figure 98 : Schéma des branchements sur le potentiostat Biologic VSP 4 voies permettant de placer l'électrode de travail à la masse.