

# 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' $\text{H}_2\text{S}$ , présence ou absence d' $\text{O}_2$  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' $\text{H}_2\text{S}$ , l'acidité peut être apportée par du  $\text{CO}_2$  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'O<sub>2</sub> 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  $\mu\text{m}$  pour le X65 contre 100 à 200  $\mu\text{m}$  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

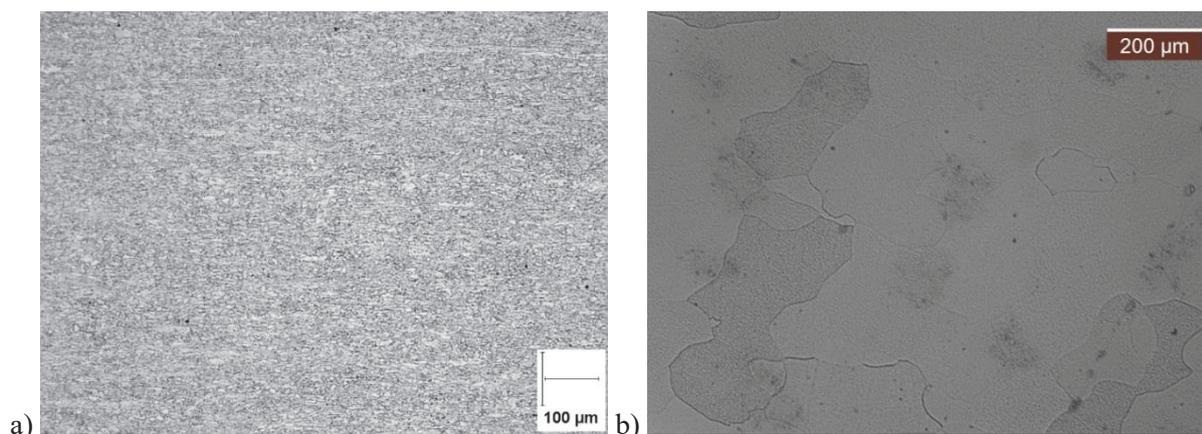


Figure 91 : Microstructure de l'acier pétrolier X65 après attaque au Nital (a), et comparaison avec la microstructure du fer pur (b).

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 H<sub>2</sub>S avec éventuellement une pollution par l'oxygène. Pour les essais sur l'acier X65, une pression partielle d'O<sub>2</sub> de 8 mbar (correspondant à 300 ppb d'O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub>. Pour les essais sur le fer pur la pression partielle de O<sub>2</sub> demeure 13 mbar (soit 500 ppb en masse de O<sub>2</sub> 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.

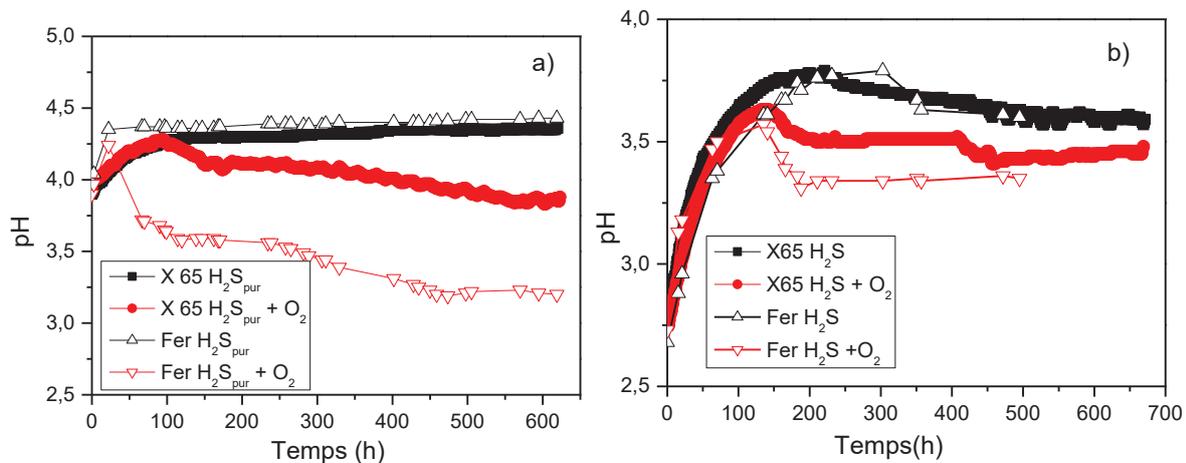


Figure 92 : évolution du pH des solution d'essai sous 1 bar de  $H_2S$  avec et sans  $O_2$  a) solution-modèle  
b) solution NACE A.

## 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.

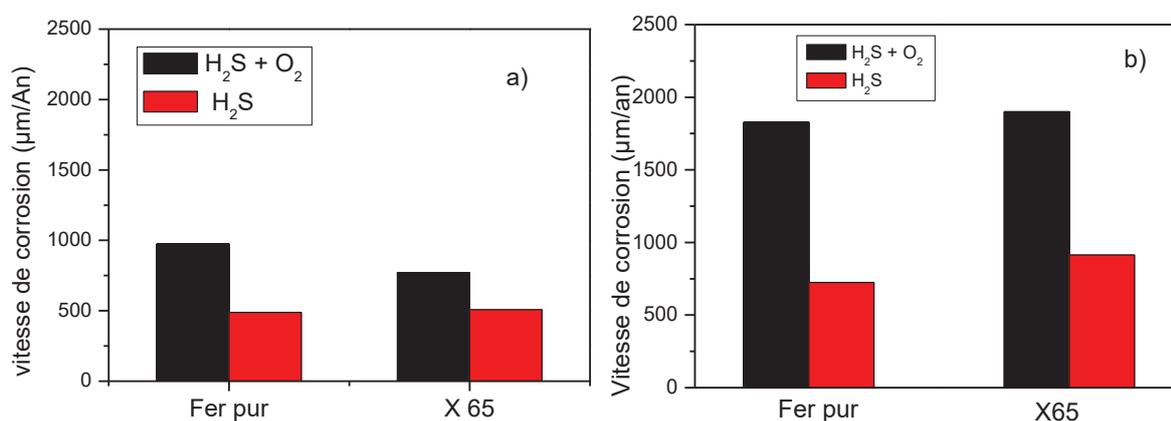


Figure 93 : Vitesses de corrosion par perte de masse sous 1 bar de  $H_2S$  avec et sans  $O_2$  pour le fer pur et l'acier X65 dans a) solution-modèle et b) solution NACE A.

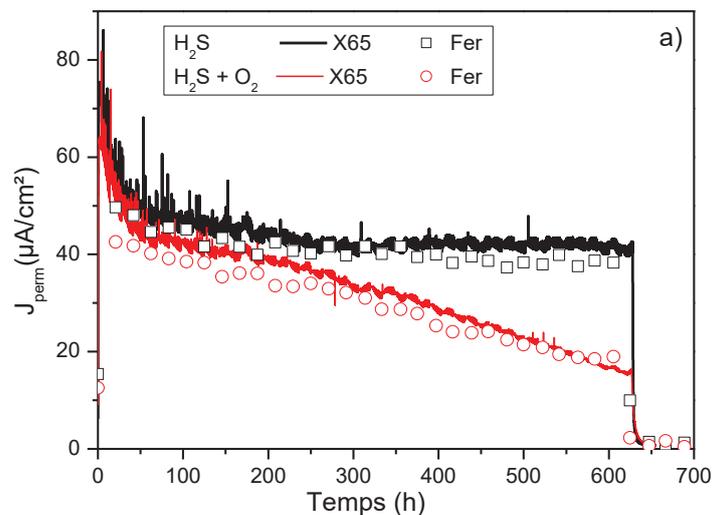
En résumé on observe des vitesses de corrosion similaires pour les deux types de matériau dans les deux solutions d'essai. En présence de  $O_2$ , on observe une augmentation systématique de la vitesse de corrosion d'un facteur d'environ 2. Les vitesses de corrosion sont plus élevées d'un facteur d'environ

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 H<sub>2</sub>S avec et sans O<sub>2</sub>. Nous avons observé que sous 1 bar de H<sub>2</sub>S en absence de O<sub>2</sub> avec le fer pur, on a un transitoire de perméation qui passe par un maximum à environ 60 μA/cm<sup>2</sup>, puis se stabilise autour de 40 μA/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup>, jusqu'à environ 19 μA/cm<sup>2</sup> 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 O<sub>2</sub>. En effet le transitoire de perméation de l'acier X65 en absence de O<sub>2</sub> passe par un maximum autour de 75 μA/cm<sup>2</sup>, pour se stabiliser autour de 40 μA/cm<sup>2</sup> et reste inchangé jusqu'à à la fin de l'essai. Pour l'essai en présence de O<sub>2</sub>, la densité de courant de perméation de l'acier X65 a un pic maximal initial de 75 μA/cm<sup>2</sup>, et évolue rapidement vers 40 μA/cm<sup>2</sup> jusqu'à 200 h d'essai, puis on observe une diminution continue de cette densité de courant de perméation jusqu'à environ 18 μA/cm<sup>2</sup> 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.



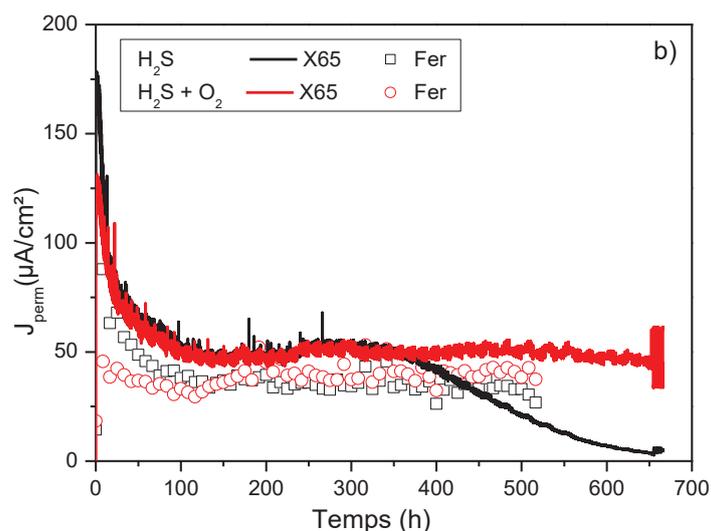


Figure 94 : Transitoires de perméation du fer pur et de l'acier X65 sous 1 bar de  $H_2S$  avec et sans  $O_2$  dans a) solution modèle et b) solution NACE A.

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.

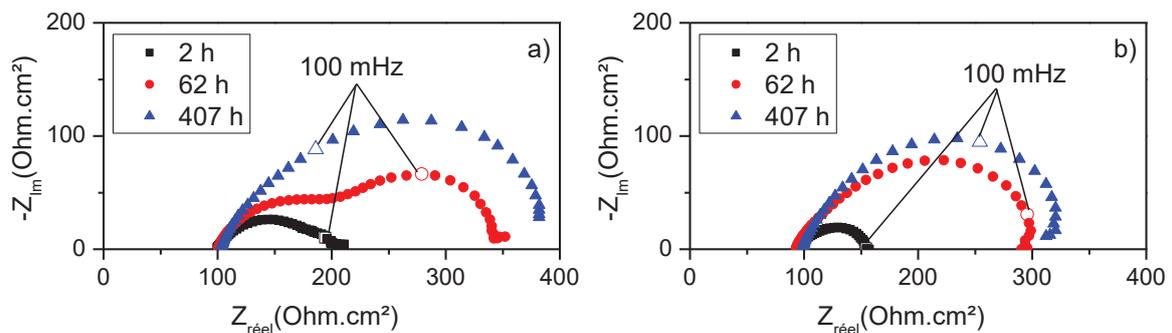


Figure 95 : Evolution des allures d'impédance sur fer pur dans la solution NACE A sous 1 bar de  $H_2S$   
a) sans  $O_2$ , b) avec  $O_2$ .

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 O<sub>2</sub>, 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'O<sub>2</sub>, 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 O<sub>2</sub>.

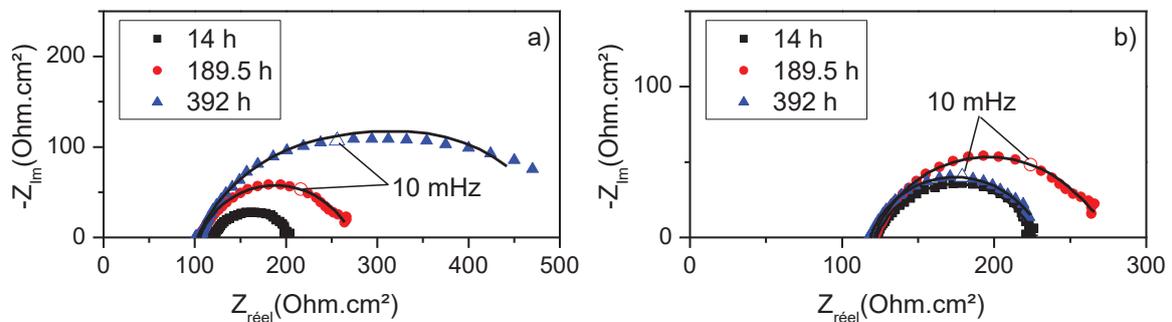


Figure 96 : Allures diagrammes d'impédance sur acier X65 sous 1 bar de H<sub>2</sub>S dans solution NACE A a) sans O<sub>2</sub> b) avec O<sub>2</sub>. Comparaison avec les diagrammes simulés.

Les diagrammes d'impédance sont constitués d'une seule boucle capacitive qui augmente avec le temps pour l'essai en absence de O<sub>2</sub>. Par contre en présence de O<sub>2</sub>, le diamètre de la boucle capacitive est plus faible comparée à l'essai sans O<sub>2</sub>, 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 O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 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<sub>t</sub> // CPE<sub>dl</sub> a été utilisé. L'évolution temporelle des valeurs de R<sub>t</sub> 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<sub>2</sub>) 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.

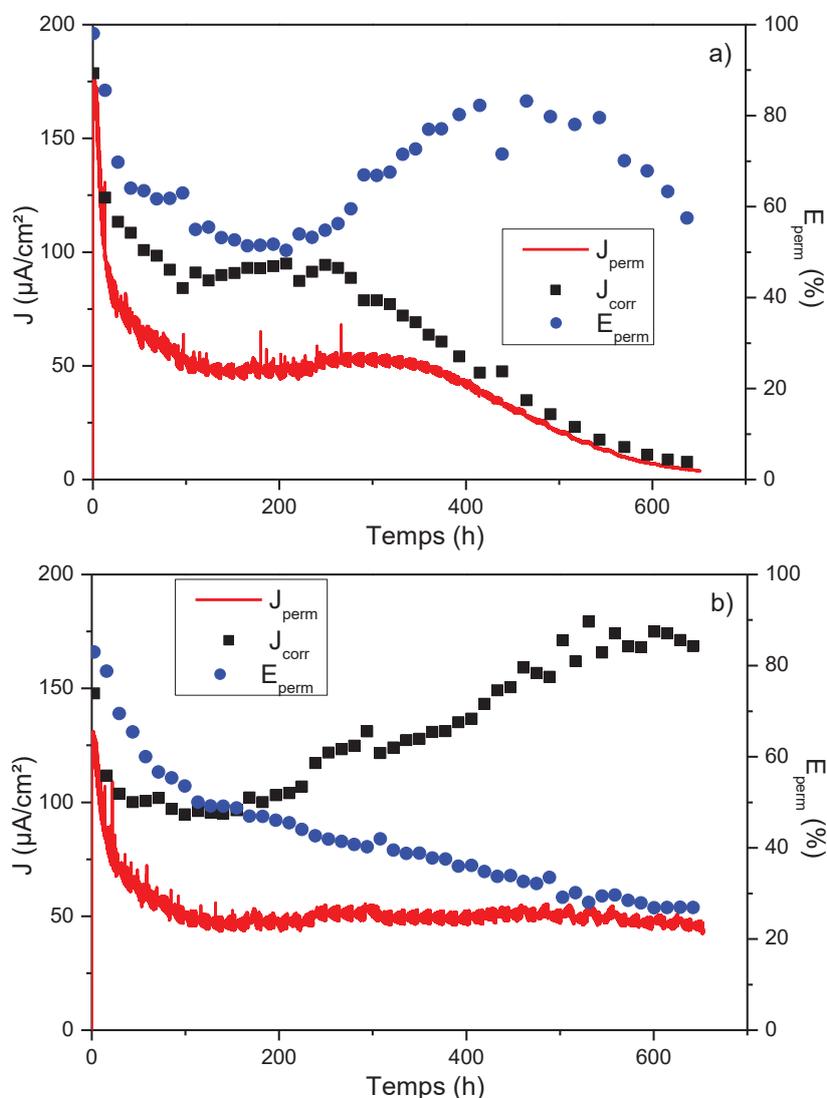


Figure 97 : Comparaisons entre  $J_{corr}$  et  $J_{perm}$  sur acier X65 dans la solution NACE A saturée de H<sub>2</sub>S a) sans O<sub>2</sub> b) avec O<sub>2</sub>.

En absence de O<sub>2</sub>, nous observons une évolution parallèle de J<sub>perm</sub> et J<sub>corr</sub> (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 µA/cm<sup>2</sup>. 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<sub>2</sub>, 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  $\text{H}_2\text{S}-\text{O}_2$ , et peut être utilisé pour la réalisation d'essais de corrosion et de chargement en hydrogène sur des coupons métalliques.

Les réactions chimiques entre  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{S}-\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$ . Le reste de l' $\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{S}$  et continuellement pollués par  $\text{O}_2$ .

La corrosion en milieu  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{S}$  sont la réduction du proton et la réduction directe du  $\text{H}_2\text{S}$ . 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  $\text{H}_2\text{S}$ , 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  $\text{H}_2\text{S}$ , 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  $\text{H}_2\text{S}$ , 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  $\text{O}_2$  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:  $i_1$  / 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, Research 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 H<sub>2</sub>S 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'H<sub>2</sub>S 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 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S media, Corrosion/91 paper 22, 10-15 March, Cincinnati, OH (USA), NACE International, 1991.
- [8] Y. Zheng, Electrochemical mechanism and model of H<sub>2</sub>S 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. Kvarekvål, 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 H<sub>2</sub>S 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 CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S 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 CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S 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 CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S 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 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 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. Tavel-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.