

# Impact de l'O<sub>2</sub> sur la corrosion en milieu H<sub>2</sub>S

---

Le but de ce chapitre est d'étudier le comportement du fer pur (armco) en solution aqueuse saturée par différentes teneurs de H<sub>2</sub>S, 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 O<sub>2</sub> dans les environnements H<sub>2</sub>S. De plus, il compte fournir les informations utiles au développement futur des outils de contrôle de la corrosion en milieu H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>/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 H<sub>2</sub>S. Dans cette partie les réactions électrochimiques de la corrosion ainsi que les dépôts de corrosion sont étudiés en présence et en absence de O<sub>2</sub>.

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 H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S pollué par O<sub>2</sub>. Il est néanmoins connu que la présence de l'oxygène induit une accélération de la corrosion en milieu H<sub>2</sub>S, 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 H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub>. 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 H<sub>2</sub>S. L'impact possible de l'oxygène sur ces différents processus sera également discuté.

## 1.2 Dépôts de corrosion en milieu H<sub>2</sub>S

### 1.2.1 Dépôts formés en absence d'oxygène

La majorité des travaux sur la corrosion en milieu pétrolier contenant du H<sub>2</sub>S a été menée en absence d'oxygène. Ces études permettent de décrire assez correctement la corrosion des aciers en milieu H<sub>2</sub>S. En effet, un acier en contact avec une solution aqueuse contenant du H<sub>2</sub>S dissous, se corrode avec solubilisation des ions Fe<sup>2+</sup>. 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 H<sub>2</sub>S [8,53,54]. Le dépôt de sulfure de fer peut également être obtenu par un autre mécanisme de corrosion des aciers en milieu H<sub>2</sub>S, 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, H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S [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 <sub>1-x</sub> S	Monoclinique, hexagonal ou orthorhombique
Greigite	Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Cubique
Pyrite	FeS <sub>2</sub>	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 H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S, 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 H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>. Elle trouve qu'en milieu H<sub>2</sub>S, 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 H<sub>2</sub>S : 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'O<sub>2</sub>

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-H<sub>2</sub>O avec lesquels ils montrent quelques dépôts susceptibles de se former. Quelques-uns de ces diagrammes sont présentés à la Figure 21 ci-dessous [67].

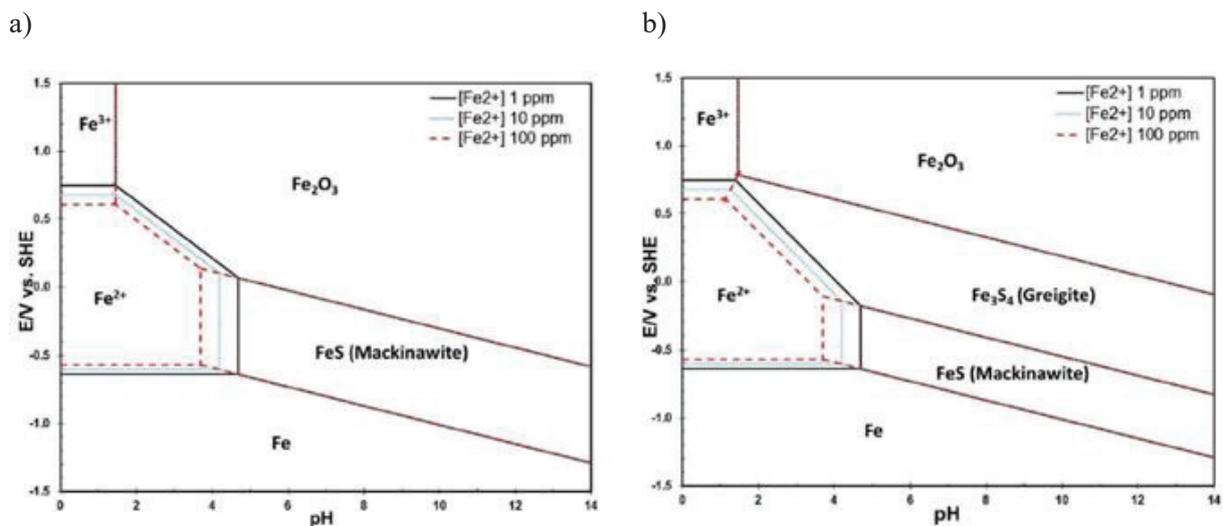


Figure 21 : Diagrammes de Pourbaix du système S-H<sub>2</sub>O-Fe montrant la stabilité de quelques dépôts avec la concentration en ion Fe<sup>2+</sup> a) tenant compte uniquement de la mackinawite b) tenant en compte de la mackinawite et de la greigite [67].

Les ions fer en solution peuvent se trouver sous 2 formes : ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et les ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ), 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  $\text{H}_2\text{S}$  est un gaz soluble qui se conduit en milieu aqueux comme un diacide faible. Sous 1 bar de  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{O}_2$ , puis en présence de  $\text{O}_2$ .

#### 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 :



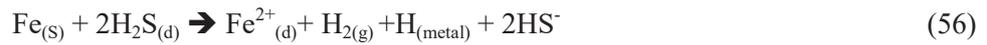
soit la dissolution du fer à l'anode :



et la réduction du  $\text{H}^+$  et le dégagement de dihydrogène à la cathode :



En milieu  $\text{H}_2\text{S}$ , 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  $\text{H}_2\text{S}$  (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  $\text{H}_2\text{S}$  [8,46,53–55,59,67,71–81]. Deux réactions cathodiques sont généralement considérées : la réaction de réduction du  $\text{H}^+$  issue de la dissociation de l'acide faible, et la réaction de réduction directe de  $\text{H}_2\text{S}$ . 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  $\text{H}^+$  que la solution précédente, mais les molécules d'acide faible non dissociées constituent une réserve supplémentaire d'ions  $\text{H}^+$ . Remita *et al.*, ont montré cet effet tampon dans une étude de la corrosion des aciers en présence de  $\text{CO}_2$  [82]. Plus tard Kittel *et al.*, étudiant le mécanisme de corrosion en solution aqueuse saturée en  $\text{H}_2\text{S}$  par caractérisation de la réduction du  $\text{H}_2\text{S}$  sur une électrode à disque tournant en acier inoxydable 316L, ont montré que l'effet tampon de  $\text{H}_2\text{S}$  n'est pas suffisant pour expliquer la corrosion des aciers en milieu  $\text{H}_2\text{S}$ , 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  $\text{H}_2\text{S}$  à la réduction du proton (55) et le second plateau (à potentiel plus cathodique) à la réduction directe de  $\text{H}_2\text{S}$ , selon la réaction suivante :



Cette interprétation est en accord avec le fait que  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  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 $\text{O}_2$

Sow *et al.*, dans une étude sur les paramètres environnementaux influençant la corrosion dans les milieux pétroliers riches en  $\text{H}_2\text{S}$ , montrent que trois paramètres sont à prendre en compte dans la corrosion des aciers en milieu  $\text{H}_2\text{S}$  : la pression partielle en  $\text{H}_2\text{S}$ , le pH et la quantité d'oxygène

dissous [52]. Dans un milieu contenant simultanément de l'oxygène et de l'H<sub>2</sub>S plusieurs cas de figures sont envisageables :

- une réaction entre H<sub>2</sub>S et O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub>, 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 H<sub>2</sub>S (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 H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, 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 O<sub>2</sub> [89].

Y. Song *et al.*, rapportent dans une étude portant sur les effets de l'oxygène sur la corrosion des aciers en milieu H<sub>2</sub>S, que les produits de la réaction H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub> (thiosulfate, sulfite, soufre élémentaire...) de par leurs contributions électrochimiques, seraient responsables de la corrosion sévère en milieu H<sub>2</sub>S en présence de O<sub>2</sub> [9]. Il est également montré dans cette étude qu'en présence de H<sub>2</sub>S et de O<sub>2</sub>, 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 H<sub>2</sub>S 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 O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S [8,90–94]. Shoesmith *et al.*, ont ainsi proposé le mécanisme de corrosion du fer en milieu H<sub>2</sub>S 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<sup>-</sup> 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 H<sub>2</sub>S [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<sub>(ad)</sub>), le complexe (FeSH<sup>+</sup>) 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 H<sub>2</sub>S. Toutefois, comparée au milieu CO<sub>2</sub>, les mesures d'impédance électrochimique dans les environnements H<sub>2</sub>S 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 capacitives, 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].

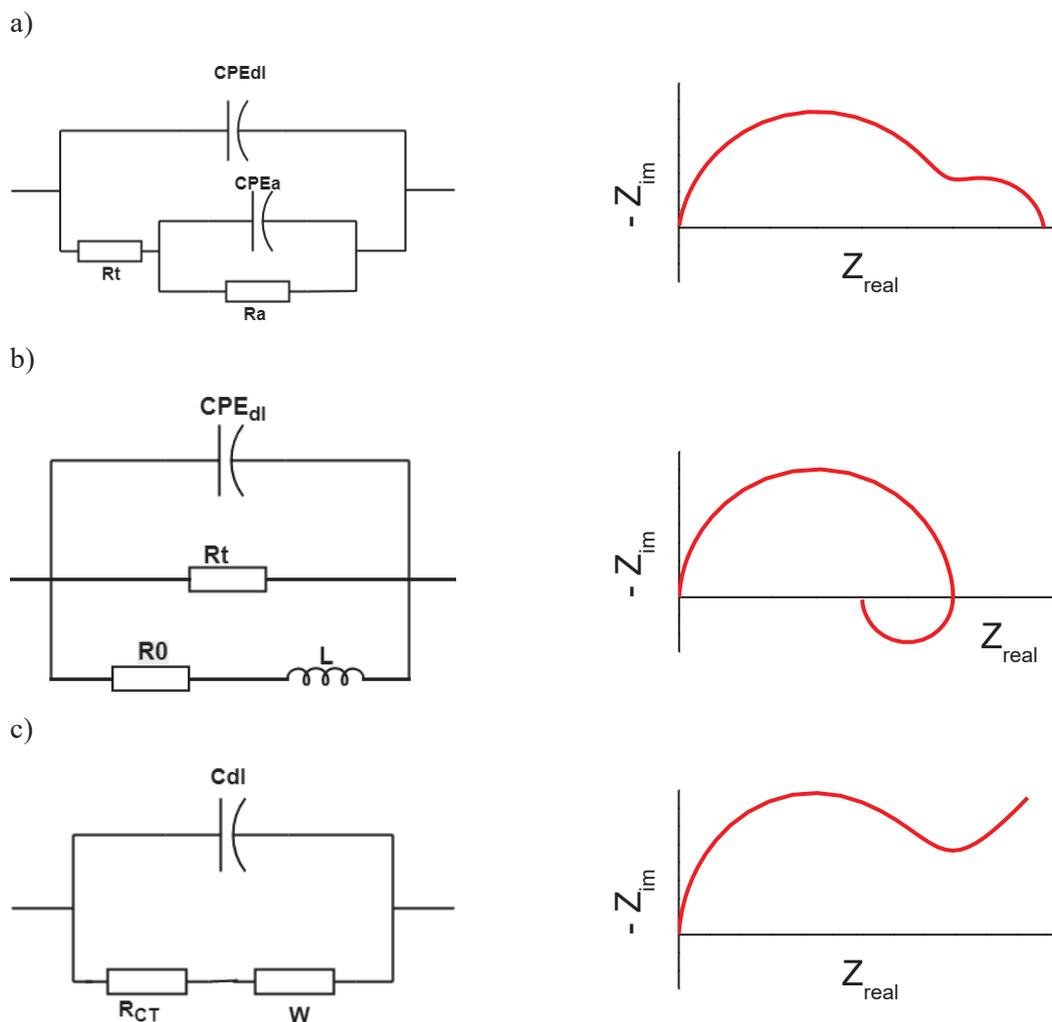


Figure 22 : Circuits électriques équivalents et allures de diagrammes d'impédance correspondantes, utilisés dans la littérature pour la description de la corrosion du fer en milieu  $H_2S$  [96,100,101]. Par souci de simplicité, la résistance de l'électrolyte est supprimée dans ces circuits.

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et du  $\text{H}_2\text{S}$  introduit sous forme de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Cependant, la température a été élevée à  $90^\circ\text{C}$ , alors que toutes les études précédentes ont été menées à température ambiante. Les diagrammes d'impédance obtenus en présence de  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{mF}/\text{cm}^2$ , 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  $\text{NaCl}$  à 30 g/L avec diverses concentrations de  $\text{H}_2\text{S}$  allant de 100 ppm à 2550 ppm en masse (c'est-à-dire correspondant à l'équilibre avec  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$ ) à 4,1 (2550 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ ). 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  $45^\circ$  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  $45^\circ$ ) 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  $\text{H}_2\text{S}$ . 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  $45^\circ$  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 H<sub>2</sub>S correspondant à la saturation sous différentes pressions partielles de H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S du test de référence sans O<sub>2</sub>.

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 (Orbisphere 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.

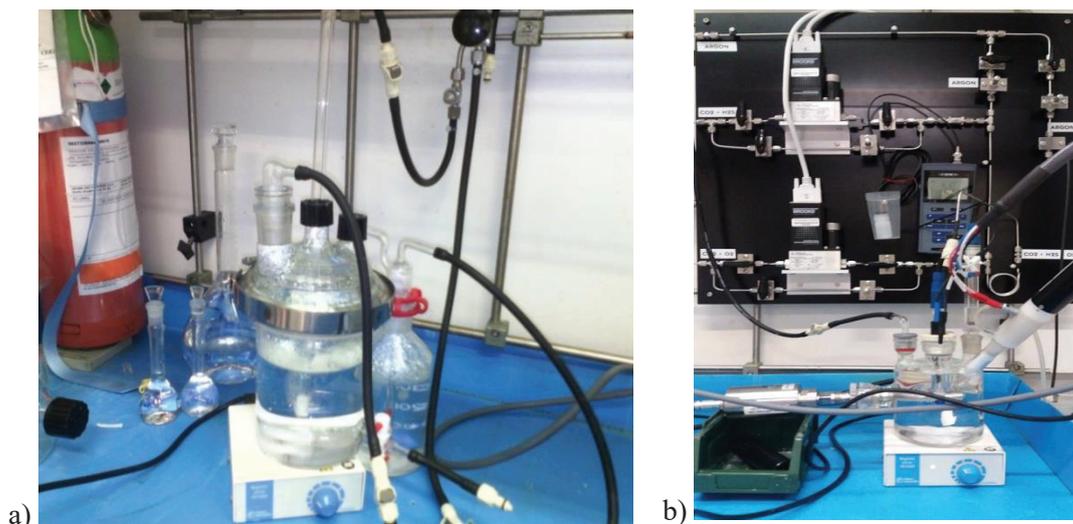


Figure 23 : Montage expérimental : a) cellule de désaération ; b) cellule électrochimique de mesure.

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  $\Omega$  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  $10 \text{ mV/min}$ , dans une gamme de potentiel comprise entre  $-0,2$  et  $-1,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$  soit entre  $0$  et  $-1 \text{ V vs ESH}$ .

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  $\text{H}_2\text{S}$ . 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  $10 \text{ kHz}$  à  $1 \text{ mHz}$ . 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  $23 \text{ cm}^2$ , tandis que le volume de la solution d'essai est d'environ  $0,6 \text{ L}$ .

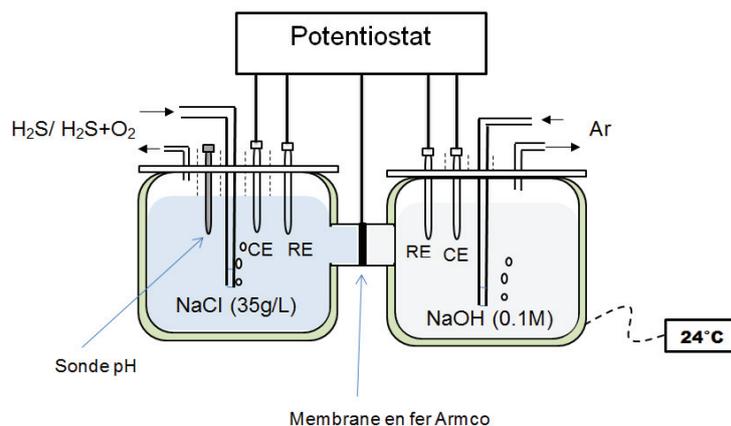


Figure 24 : Schéma du montage expérimental (cellule type Devanathan et Stachurski).

## 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.

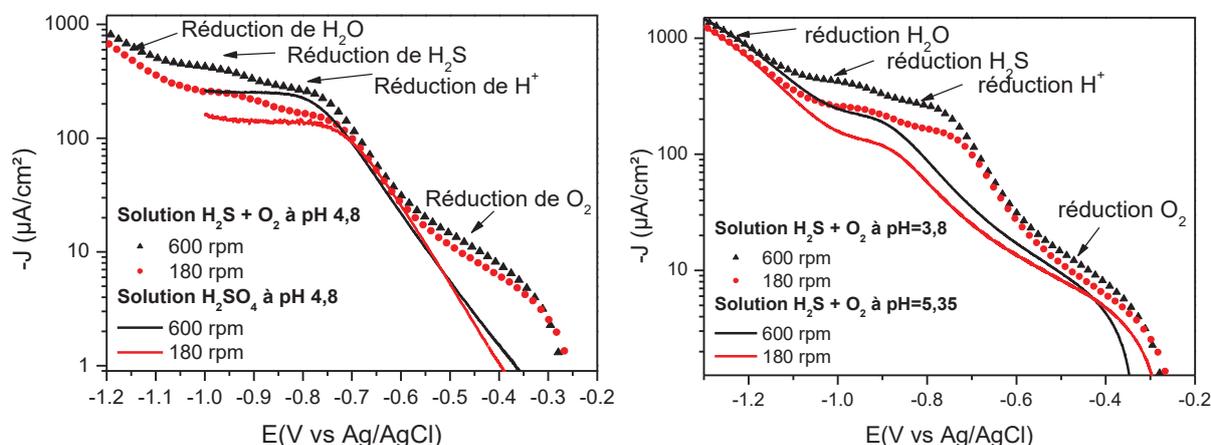


Figure 25 : Courbes de polarisation cathodiques tracées sur EDT 316L sous 9 mbar  $H_2S$  en présence de  $O_2$  à pH= 3,8 ; 4,8 et 5,35.

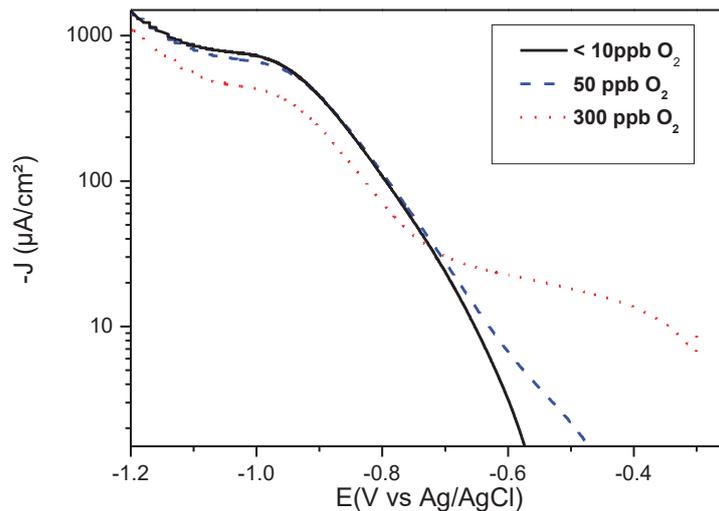


Figure 26 : Effet de l'oxygène sur le plateau de courant de réduction de  $H_2S$  sur acier inoxydable 316L, à  $pH = 5$  et  $\Omega = 1200$  rpm.

### 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).

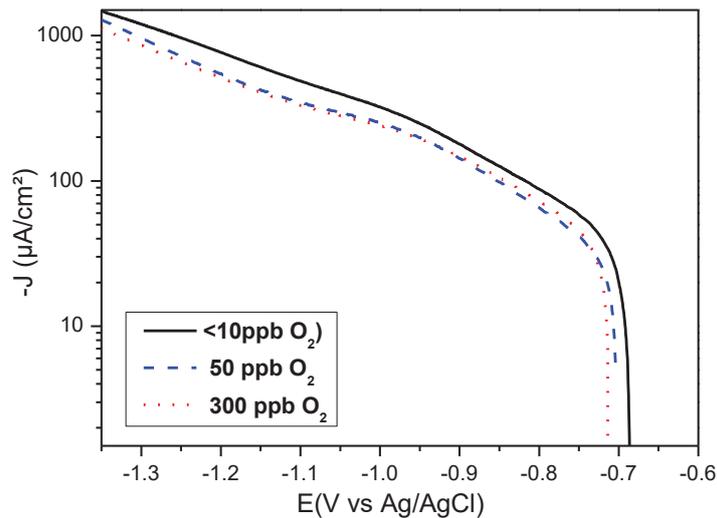


Figure 27 : Effet de l'oxygène sur la courbe I-E cathodique de l'EDT en acier 1020 sous 9 mbar de  $H_2S$  et de teneur variable en oxygène à  $pH = 5$  et  $\Omega = 180$  rpm.

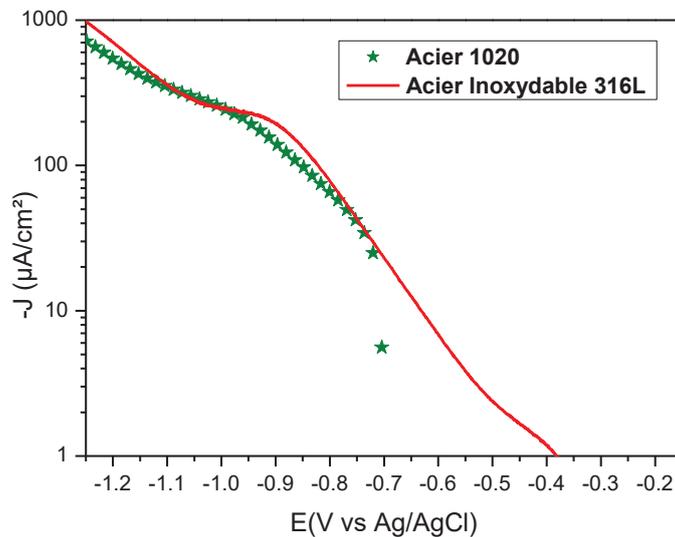


Figure 28 : Courbes I-E cathodiques des aciers 1020 et 316L sous 9mbar de  $H_2S$  et 50ppb de  $O_2$  à  $pH = 5$  et  $\Omega = 180$  rpm.

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,  $D_{O_2} = 2,4 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/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/cm<sup>2</sup>.

### 2.2.3 Conclusion intermédiaire

Ces premiers tests préliminaires réalisés sous 9 mbar de H<sub>2</sub>S montrent que l'oxygène peut contribuer aux mécanismes électrochimiques de corrosion du fer en milieu H<sub>2</sub>S. 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 H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S baisse légèrement en présence de O<sub>2</sub>. Ceci pourrait être la conséquence d'une consommation partielle de H<sub>2</sub>S 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 O<sub>2</sub> sur la vitesse et sur les dépôts de corrosion du fer sous 1 bar de H<sub>2</sub>S

#### 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 H<sub>2</sub>S 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.

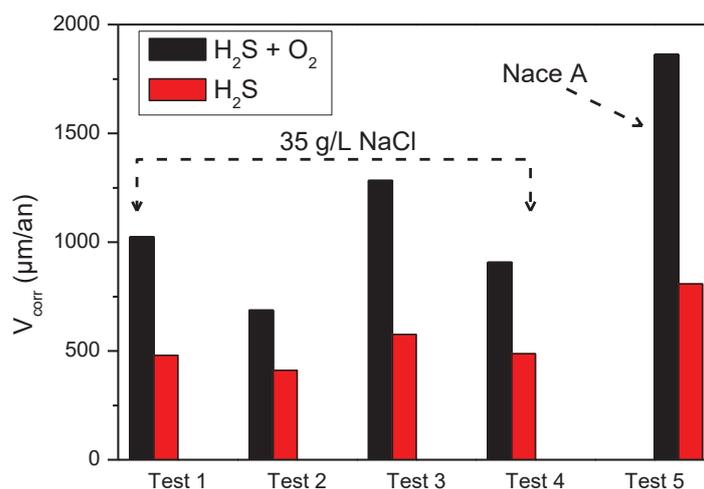


Figure 29 : Vitesses de corrosion du fer sous 1 bar de  $H_2S$  dans la solution-modèle (avec et sans  $O_2$ ) et dans la solution NACE A.

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.

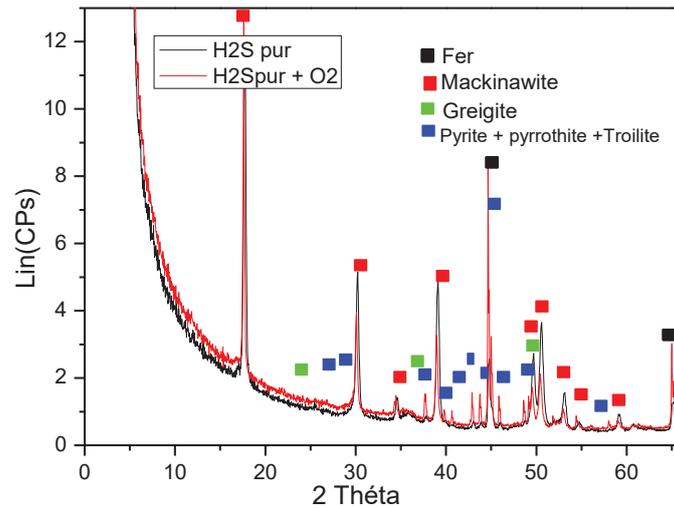
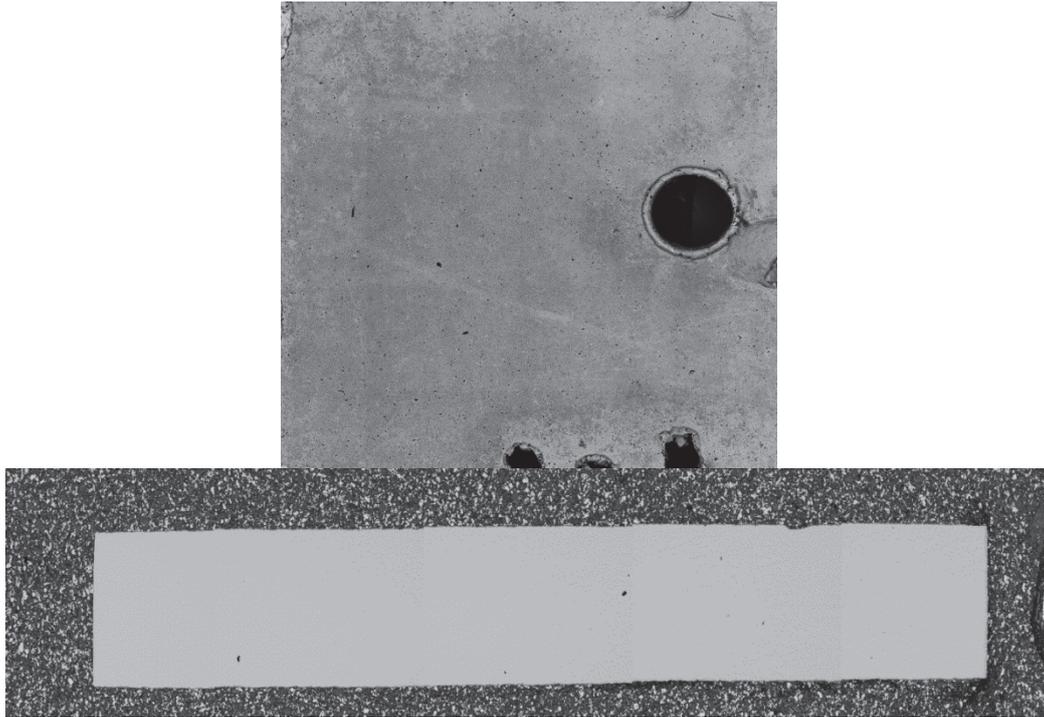


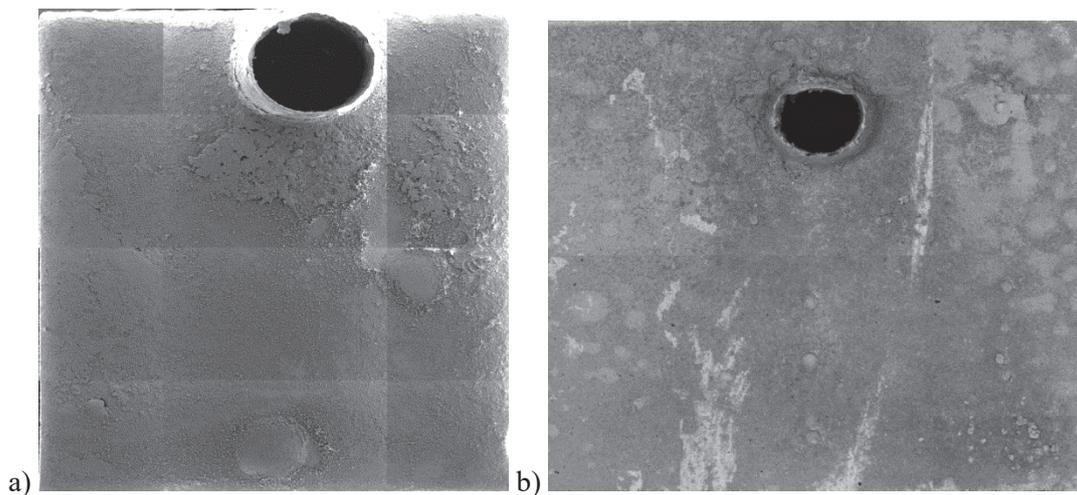
Figure 30 : Spectres DRX des dépôts de corrosion formés sur le fer sous 1 bar de  $H_2S$  dans la solution modèle.

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).

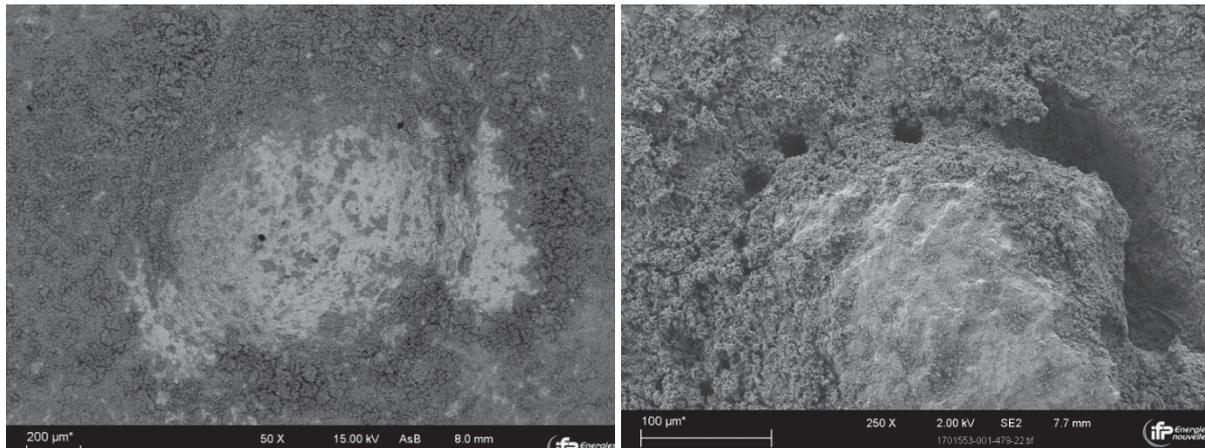


Figure 33 : Excroissance observée sur la surface du coupon de fer dans l'essai sans  $O_2$

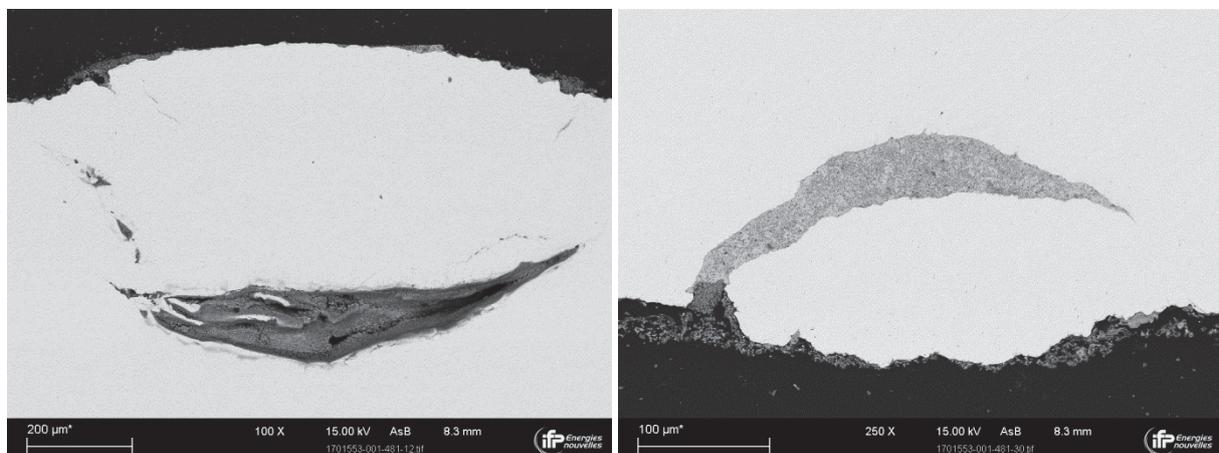


Figure 34 : Section polie autour des excroissance pour l'essai sous 1 bar de  $H_2S$  sans  $O_2$

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).

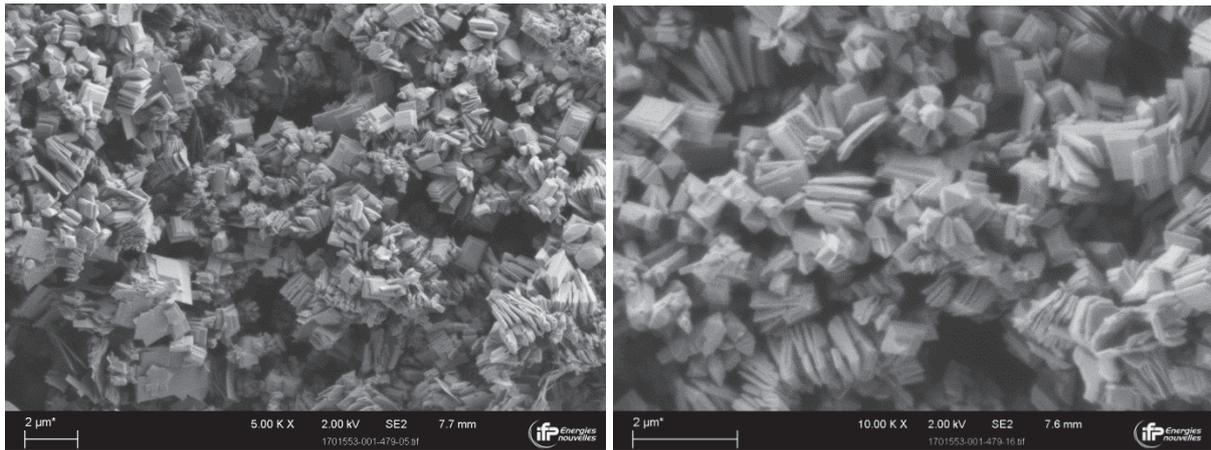


Figure 35 : Morphologie des dépôts de corrosion riches en Fe et S, observés en surface des coupons exposés en solution saturée sous 1 bar de  $H_2S$  et sans pollution par  $O_2$ .

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

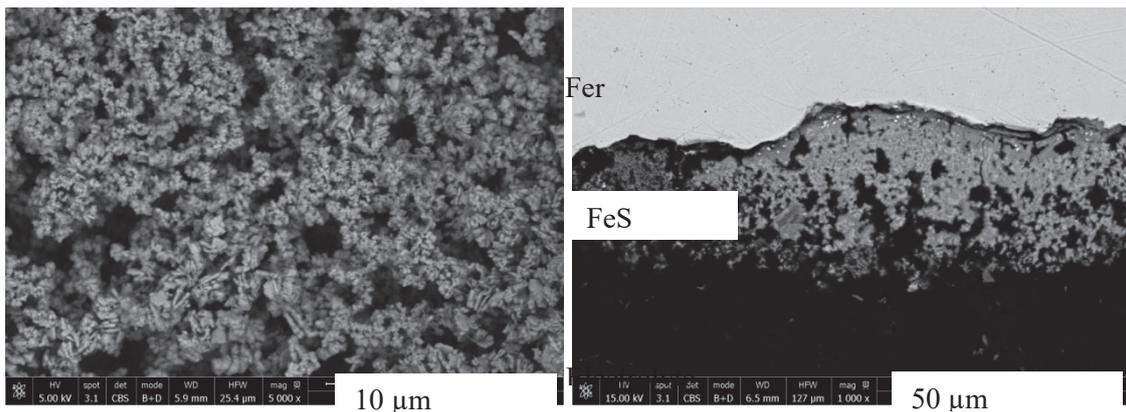


Figure 36 : Observation au MEB de dépôts de corrosion formés à la surface du fer après 620 heures d'exposition à une solution de NaCl à 35 g/L saturée de  $H_2S$  à 1 bar à 24 ° C.

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.

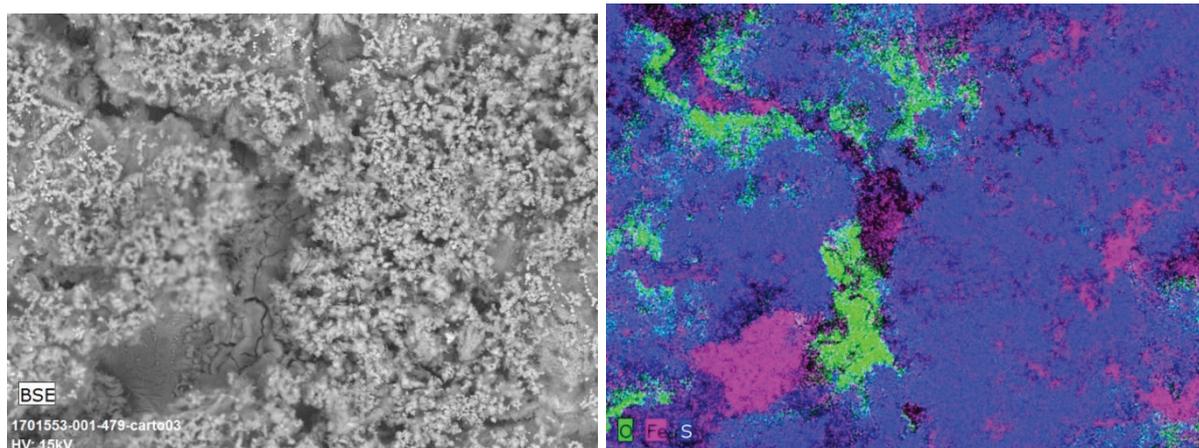


Figure 37 : Cartographie de spectroscopie dispersive d'électron (EDS) de la couche de produits de corrosion autour des excroissances et dans les fissures pour un coupon de fer exposé dans la solution-modèle sous 1 bar de  $H_2S$  sans  $O_2$ .

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  $\mu m$ , 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.

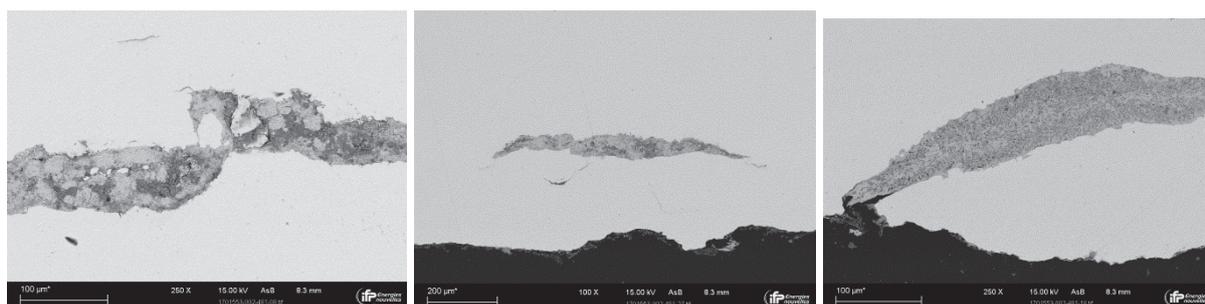
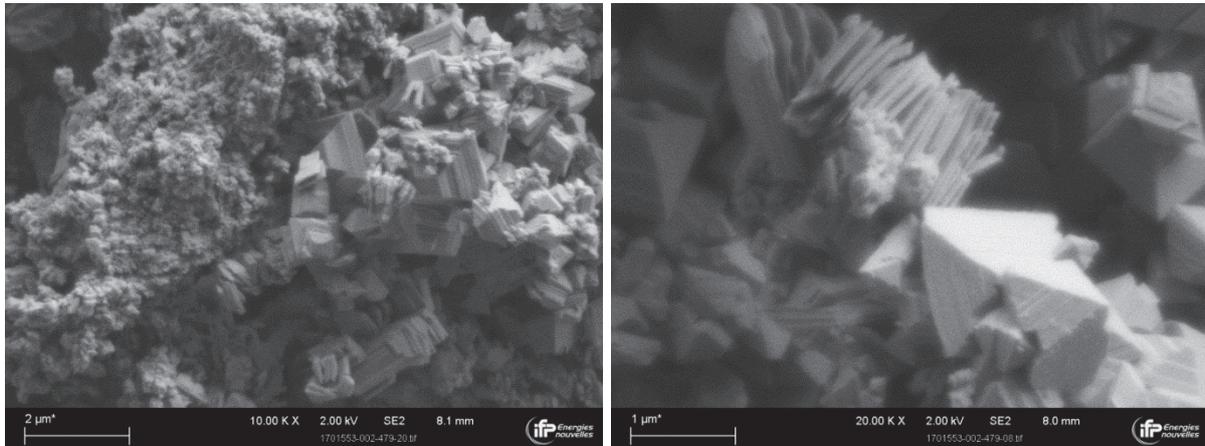


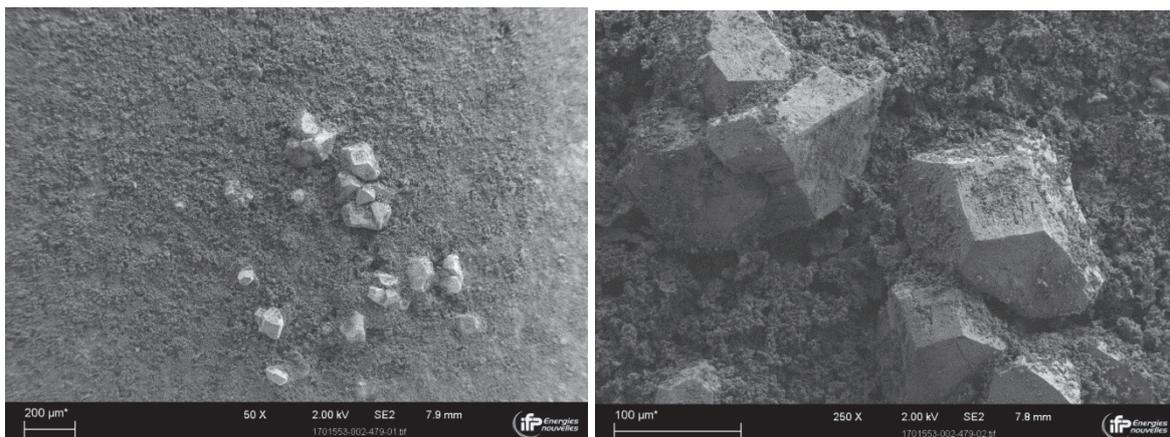
Figure 38 : Fissuration interne et débouchante de l'échantillon du test sous 1 bar de  $H_2S$  en présence de  $O_2$  dans la solution modèle.

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  $\mu m$ ), 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  $\mu\text{m}$ ) 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  $\text{H}_2\text{S}$  en présence de  $\text{O}_2$  dans la solution-modèle.*



*Figure 40 : Cristaux de forme parallélépipédique de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ , visibles uniquement en surface pour les tests sous 1 bar de  $\text{H}_2\text{S}$  en présence de  $\text{O}_2$  dans la solution-modèle.*

Les larges cloques présentes en dessous des excroissances montrent une épaisseur de couche de produits corrosion pouvant atteindre environ 100  $\mu\text{m}$ , 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.

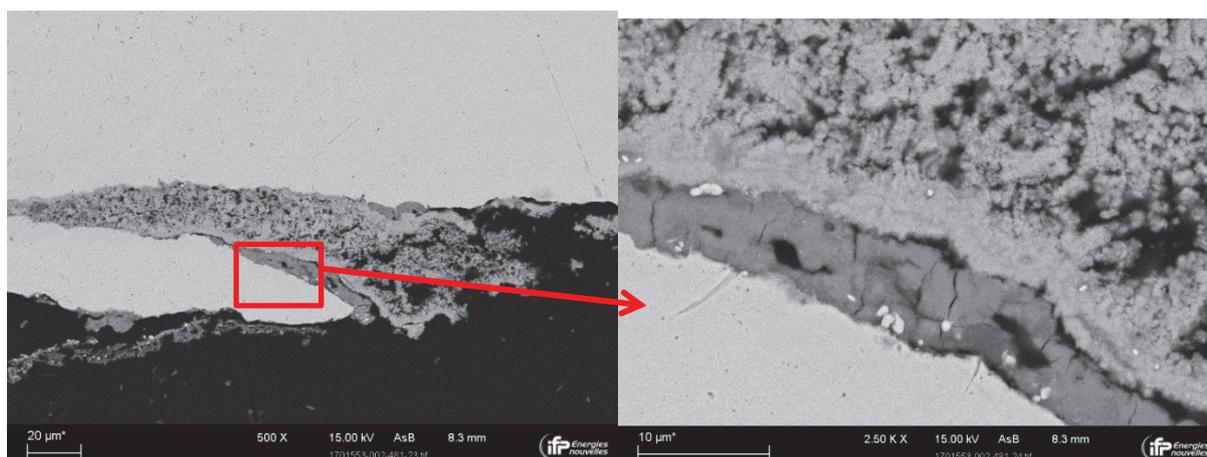


Figure 41 : Fissure ouverte, couche de produits de corrosion constitués de Fe, S, et une croûte de bord constituée de Fe et O.

En résumé, pour les essais en absence de O<sub>2</sub>, 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 O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub>, 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.

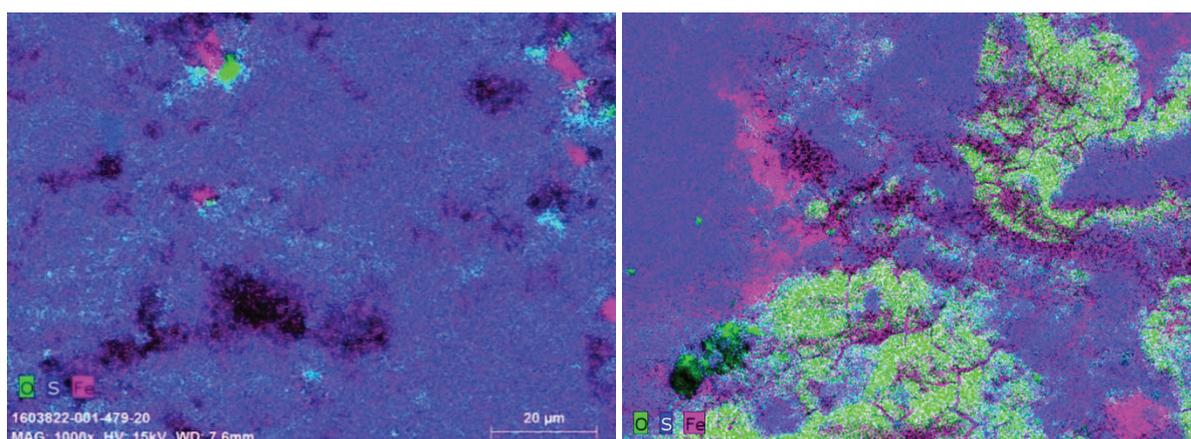


Figure 42 : Cartographies EDS des produits de corrosion à la surface des coupons de fer après un essai dans la solution modèle sous 1 bar de H<sub>2</sub>S (a) sans oxygène (b) avec oxygène (même grossissement pour les images).

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'O<sub>2</sub> comparée à celle pour l'essai sans O<sub>2</sub>
- on observe des différences dans la composition des dépôts de corrosion selon que l'on soit en absence ou en présence de O<sub>2</sub>. En effet en absence de O<sub>2</sub>, 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 O<sub>2</sub>, 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 H<sub>2</sub>S et O<sub>2</sub>, alors que pour l'essai en absence de O<sub>2</sub>, 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 O<sub>2</sub>, 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 O<sub>2</sub>, 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 H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub> 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.

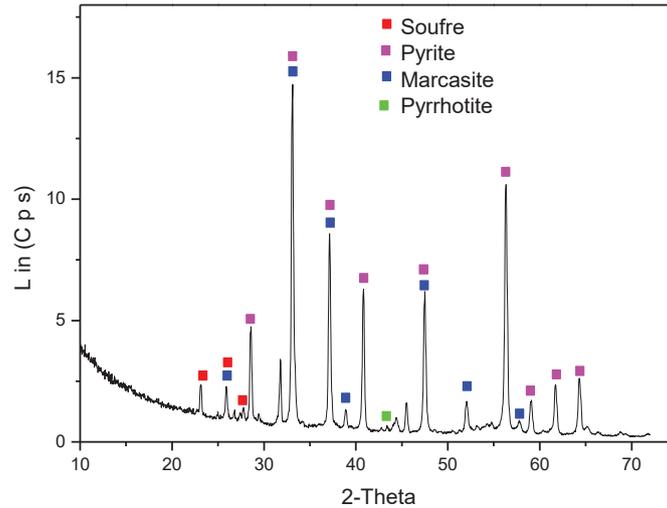


Figure 43 : Caractérisation par DRX du dépôt prélevé sur les parois de la cellule après un test de perméation dans une solution NACE A avec contamination par l'oxygène.

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.

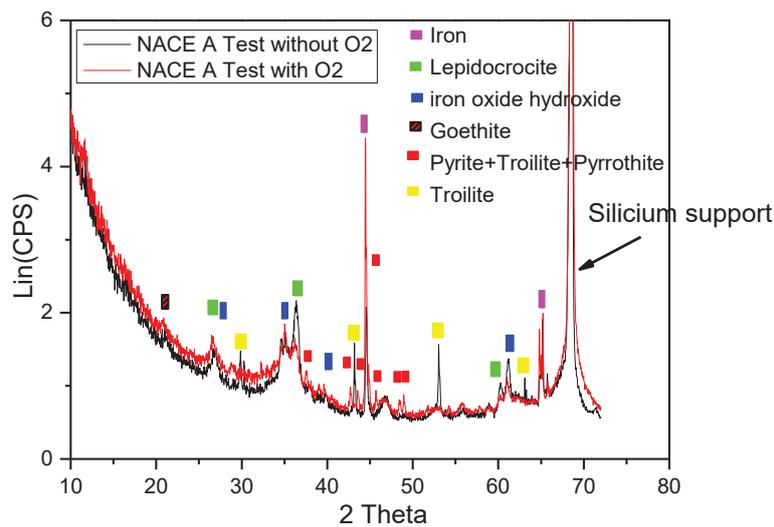


Figure 44 : Spectre DRX des dépôts sur coupon de fer en solution NACE A.

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.

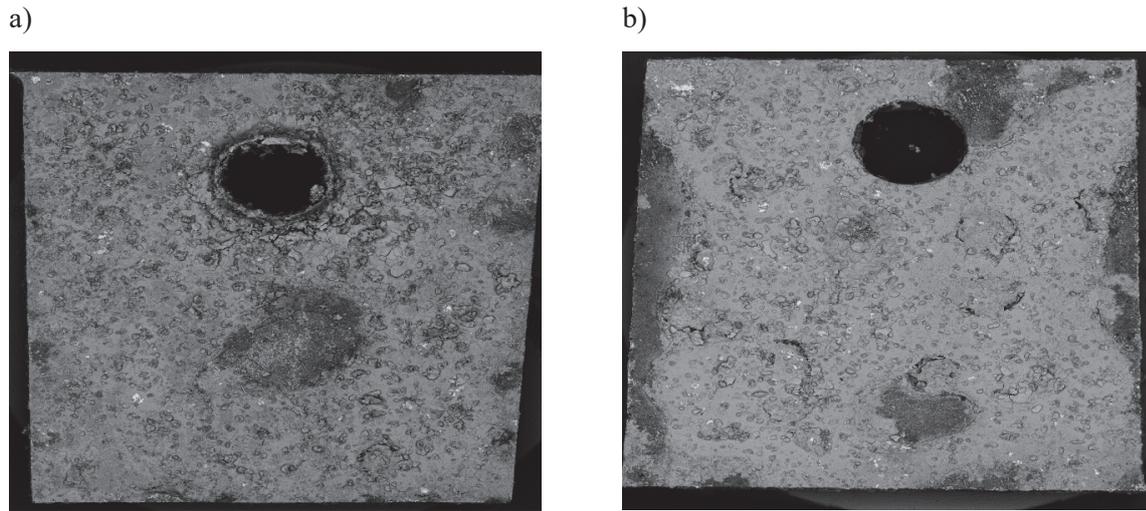


Figure 45 : Aspect de surface des coupons de fer après l'essai en solution NACE A a) sans  $O_2$  b) avec  $O_2$ .

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  $\mu m$  (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.

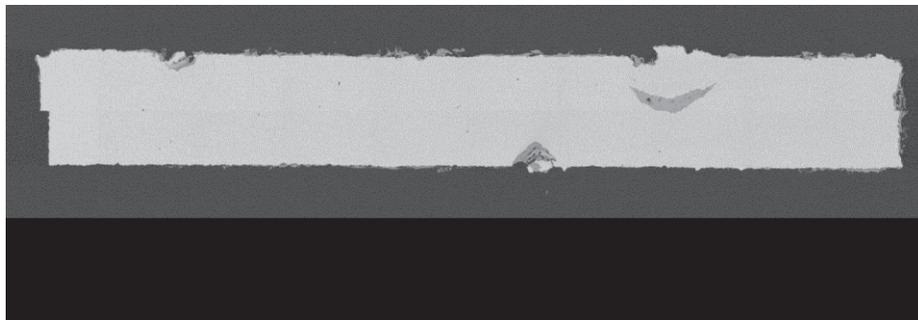


Figure 46 : Section d'un coupon de fer après l'essai sous 1 bar de  $H_2S$  dans la solution NACE A en présence de  $O_2$ .

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.

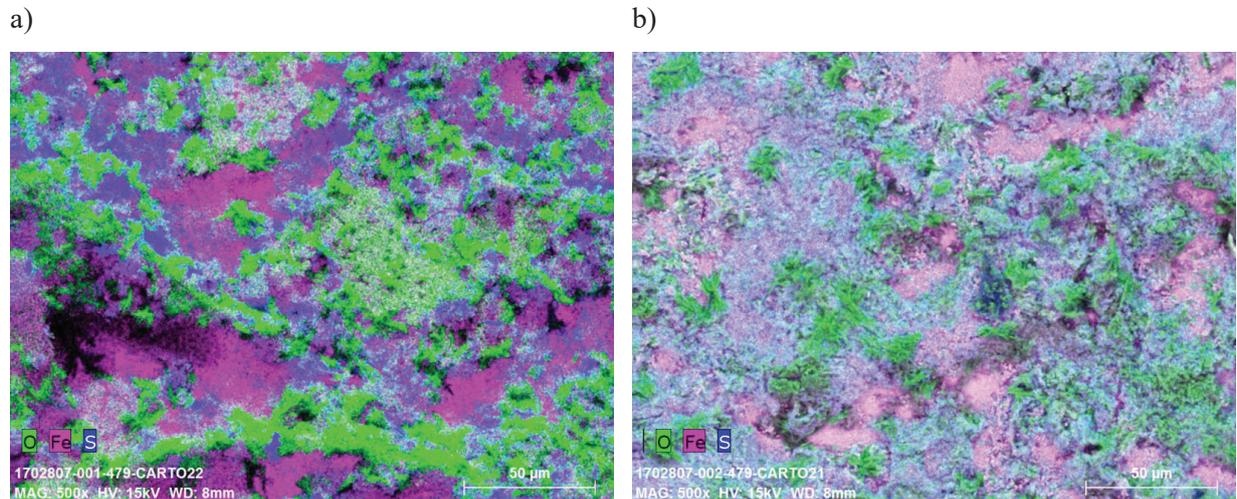


Figure 47 : cartographie EDS des dépôts des coupons de corrosion en solution NACE A a) sans  $O_2$  b) avec  $O_2$ .

### 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  $H_2S$ .

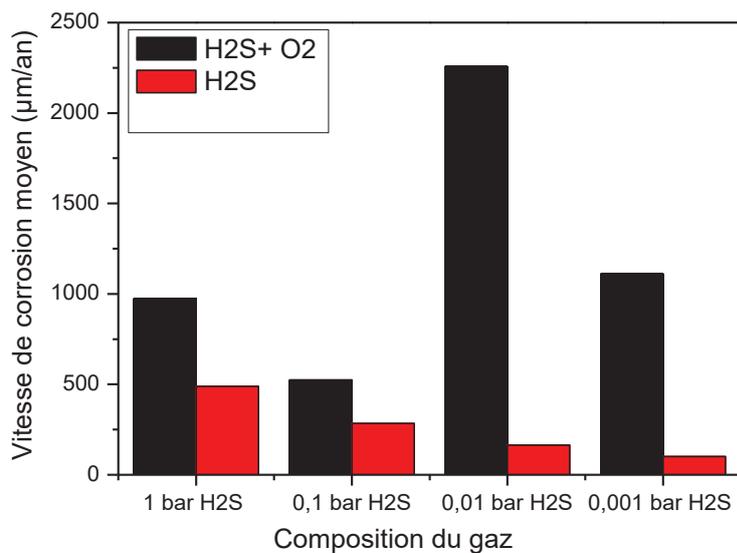


Figure 48 : Vitesses de corrosion du fer déterminées par perte de masse pour différentes teneurs en  $H_2S$  avec et sans  $O_2$  dans la solution-modèle.

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).

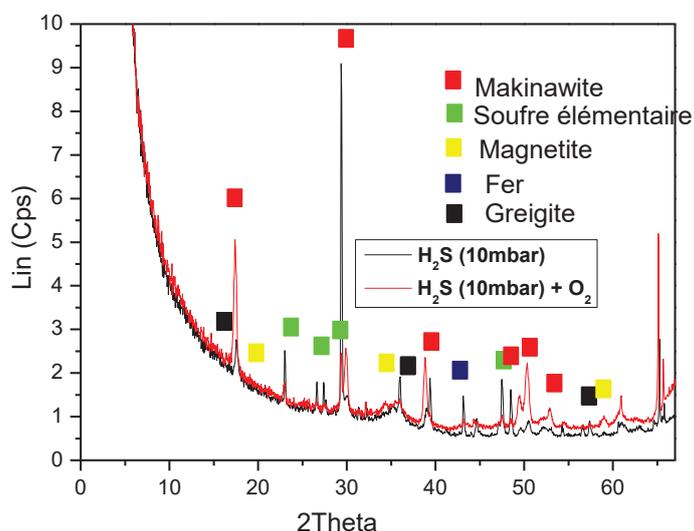


Figure 49 : Spectres DRX des dépôts de corrosion sur coupons pour essais dans la solution-modèle sous 10 mbar de  $H_2S$ , avec et sans  $O_2$ .

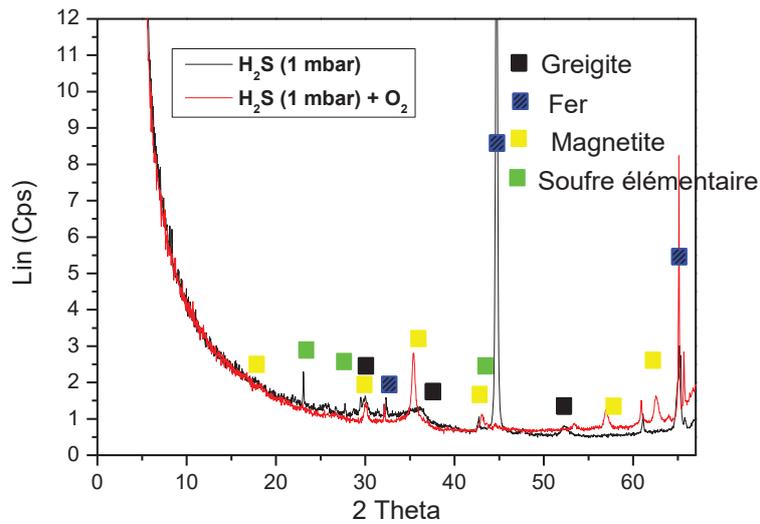


Figure 50 : Spectre DRX des dépôts de corrosion sur coupon pour essais dans la solution-modèle avec et sans  $O_2$  sous 1 mbar  $H_2S$ .

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 pyrrotite 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 Pyrrotite), 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 H<sub>2</sub>S 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 O<sub>2</sub>. Les vitesses de corrosion sont en effet augmentées en présence de O<sub>2</sub> d'un facteur 2 pour les grandes teneurs en H<sub>2</sub>S (1 bar et 0,1 bar), et d'un facteur supérieur à 10 pour les plus faibles teneurs en H<sub>2</sub>S (0,01 bar et 1 mbar).

Les facteurs d'aggravation de la corrosion communs à toutes les teneurs de H<sub>2</sub>S sont :

- Une acidification de la solution d'essai par les réactions H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub>, 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 H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S avec et sans O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S 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 O<sub>2</sub>. 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 H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> sous 1 bar de H<sub>2</sub>S.

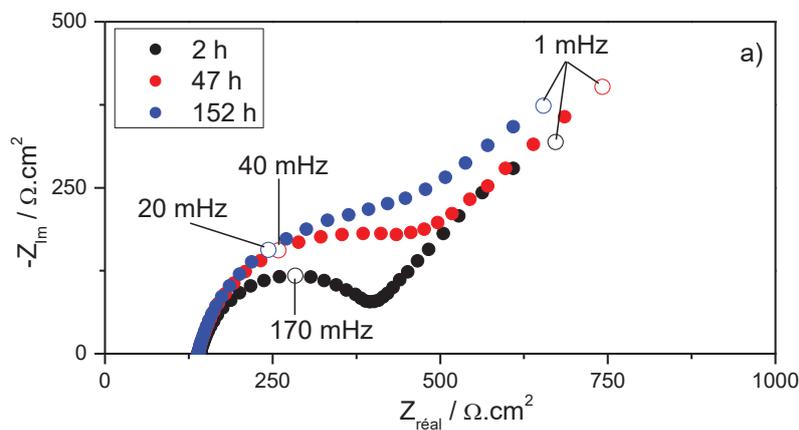
Les analyses DRX des dépôts de corrosion montrent qu'ils sont constitués majoritairement de mackinawite (raies plus intense en absence de O<sub>2</sub>). En présence de O<sub>2</sub>, on observe en plus des raies de pyrrhothite, de troilite et de pyrite. Les observations MEB montrent qu'en absence de O<sub>2</sub>, les dépôts sont constitués essentiellement de cristaux en forme de plaquettes rectangulaires formant une couche poreuse. En présence de O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>S dans la solution-modèle

Les diagrammes de Nyquist sous 1 bar de H<sub>2</sub>S sans O<sub>2</sub>, 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 °.



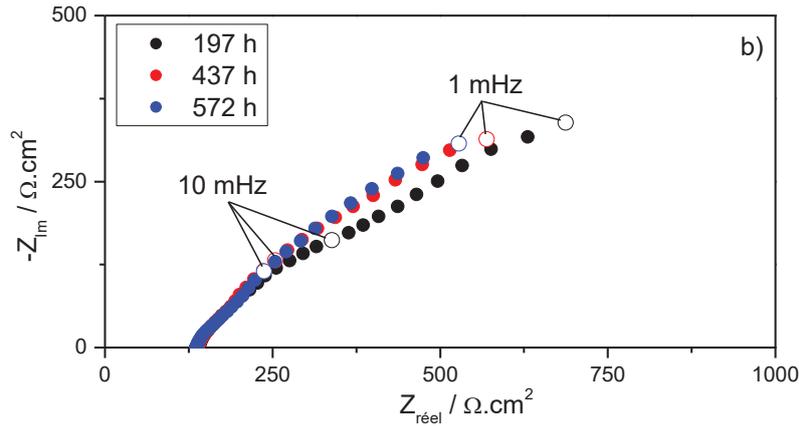


Figure 51 : Diagrammes de Nyquist du fer pur exposé à une solution de NaCl à 35 g/L saturée sous  $H_2S$  à 1 bar à  $24^\circ C$  pour des temps d'exposition courts (a) et longs (b).

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  $8 \Omega$  et  $C_{HF}$  initiale est d'environ  $3 \text{ mF/cm}^2$  pour une électrode de  $16,6 \text{ cm}^2$ , c'est-à-dire environ  $45 \text{ mF}$  pour la mesure effective. Par conséquent, la pulsation minimale pour obtenir des mesures d'impédance supérieures à 1% de  $R_e$  est de  $360 \text{ rad/s}$ , c'est-à-dire une fréquence de  $57 \text{ Hz}$ . 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.

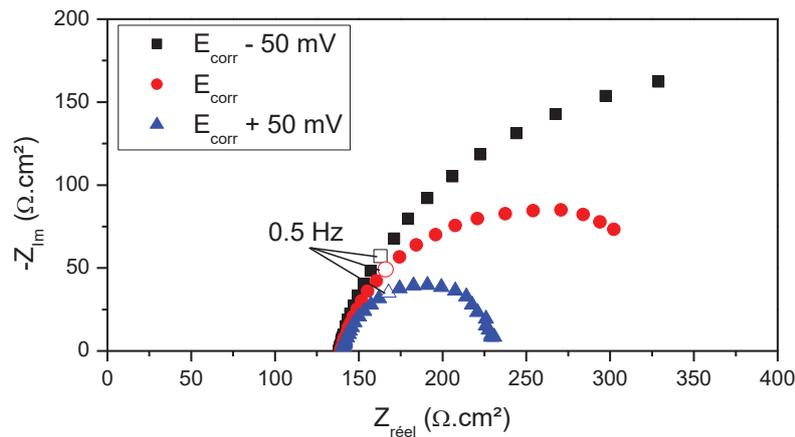


Figure 52 : Diagrammes de Nyquist du fer pur exposé à une solution de NaCl à 35 g / L saturée en H<sub>2</sub>S à 1 bar à 24° C. Mesures à E<sub>corr</sub> - 50 mV, E<sub>corr</sub> et E<sub>corr</sub> + 50 mV.

#### 2.4.3 Construction du modèle d'impédance pour les tests sous 1 bar de H<sub>2</sub>S en absence de pollution par O<sub>2</sub>

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 H<sub>2</sub>S [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.

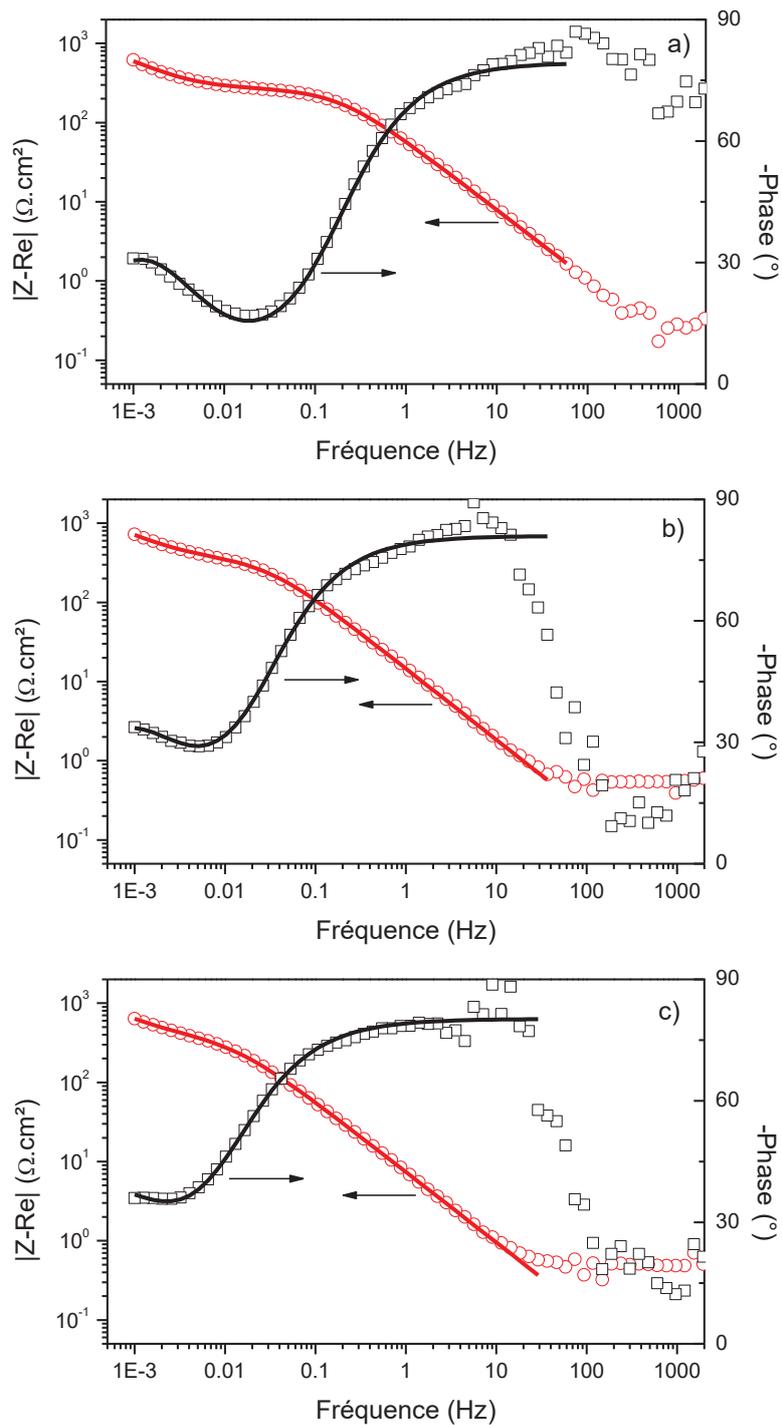


Figure 53 : Comparaison entre l'impédance expérimentale (symboles ouverts) et l'impédance ajustée (lignes) mesurées après 2 heures (a), 47 heures (b) et 152 heures (c) d'exposition, en utilisant le circuit équivalent de la Figure 22.a.

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
$\alpha_a$	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
$\alpha_{dl}$	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  $\alpha$  des CPE sont assez stables entre 47 heures et 152 heures d'exposition, avec respectivement 0,73 et 0,89 pour CPE<sub>a</sub> et CPE<sub>dl</sub>. 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  $\alpha_a$  et  $\alpha_{dl}$  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  $45^\circ$ . Ce type de comportement ( $45^\circ$ ) 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  $\rho$  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  $45^\circ$  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:

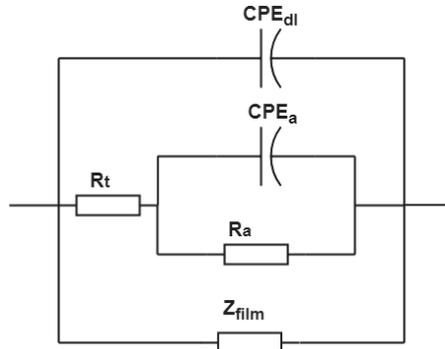


Figure 54 : Circuit équivalent pour la corrosion du fer pur dans un environnement contenant du  $H_2S$  avec la formation d'une couche de  $FeS$  conductrice et poreuse.

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  $45^\circ$  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 ( $CPE_{\text{plane}}$ ), 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.

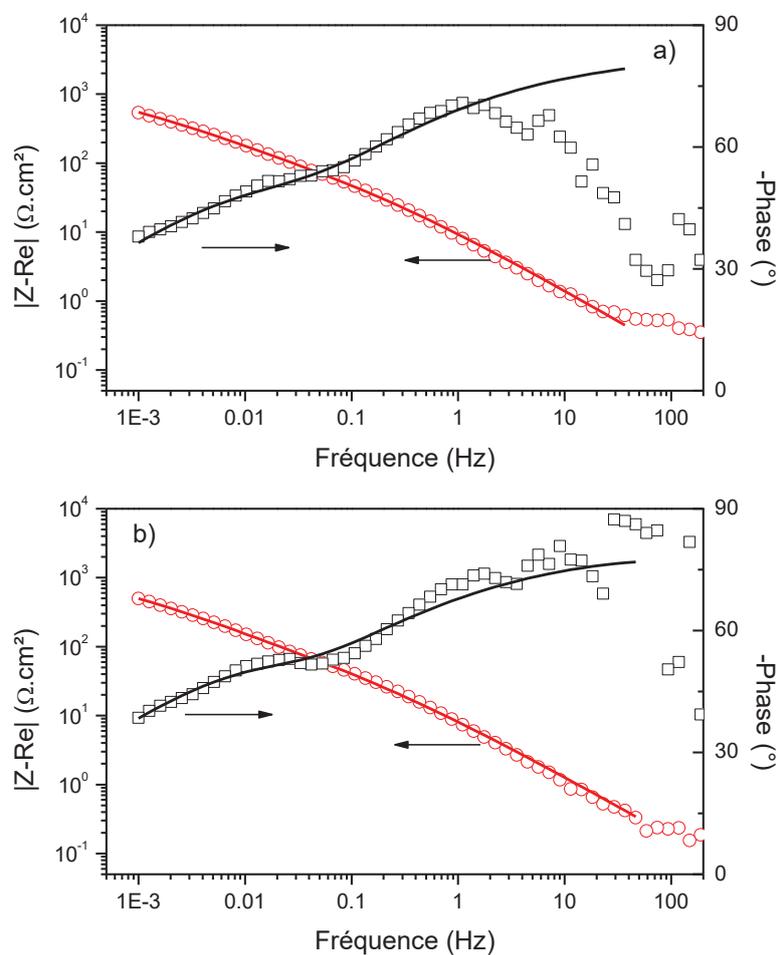


Figure 55 : Comparaison entre les expériences (symboles ouverts) et l'impédance ajustée (lignes) mesurées après 437 heures (a) et 572 heures (b) d'exposition, en utilisant le circuit équivalent de la Figure 54.

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

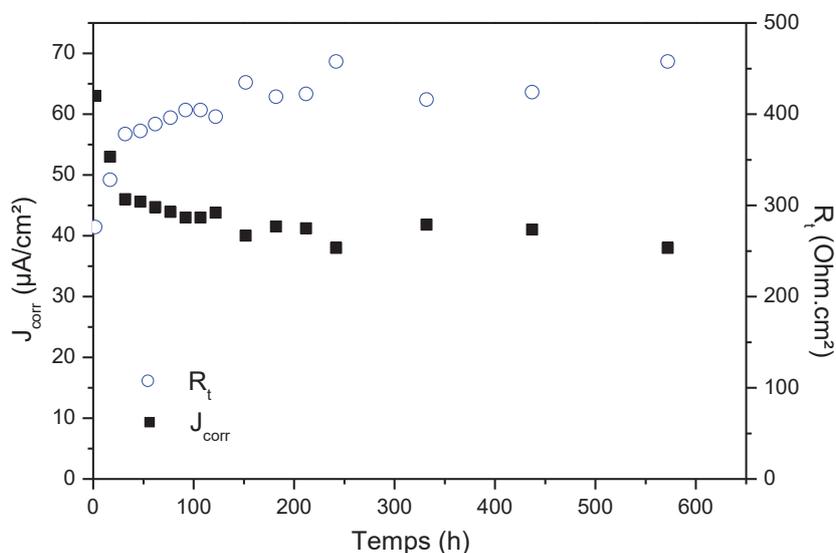


Figure 56 : Evolution de  $R_t$  et  $J_{\text{corr}}$  avec le temps.  $R_t$  déterminés par ajustement de paramètres avec le modèle de la Figure 54.

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  $400\text{-}500 \Omega.\text{cm}^2$  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  $\text{H}_2\text{S}$  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.

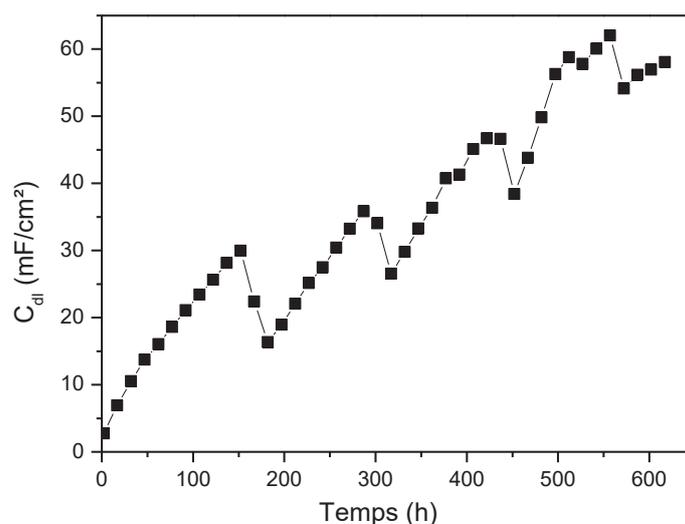


Figure 57 : Evolution de la capacité de la double couche  $C_{dl}$  sous 1bar de  $H_2S$  en absence de  $O_2$  dans la solution modèle.

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  $45^\circ$  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).

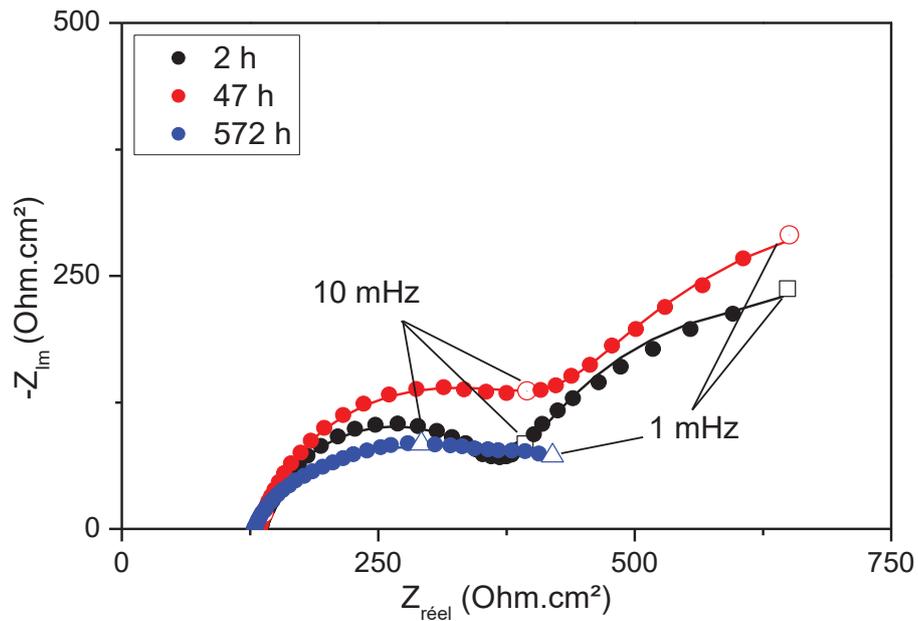


Figure 58 : Evolution des diagrammes d'impédance sous 1 bar d' $H_2S$  en présence d'une pollution par l' $O_2$ . Comparaison avec les diagrammes simulés.

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  $O_2$ .

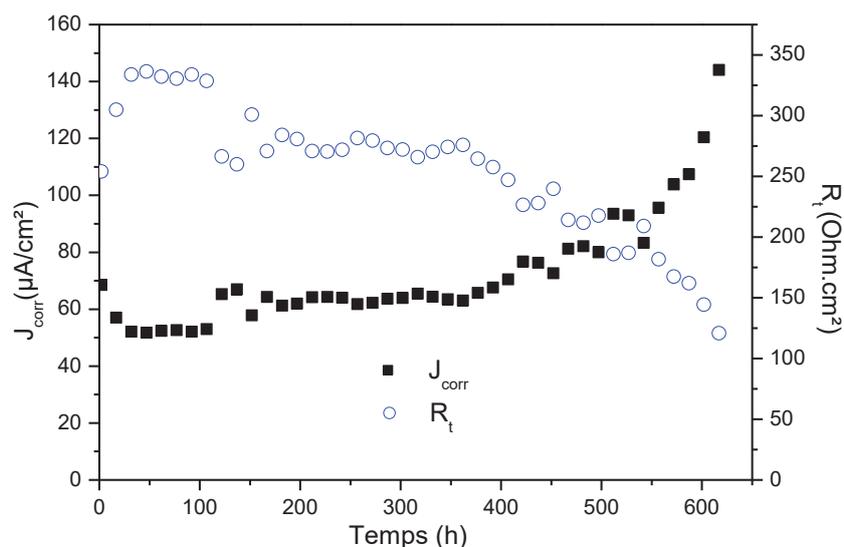


Figure 59 : Evolution de  $R_t$  et  $J_{corr}$  du fer pour essai sous 1 bar  $H_2S$  en présence de 500 ppb de  $O_2$  dans la solution-modèle.

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/cm<sup>2</sup>, 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.

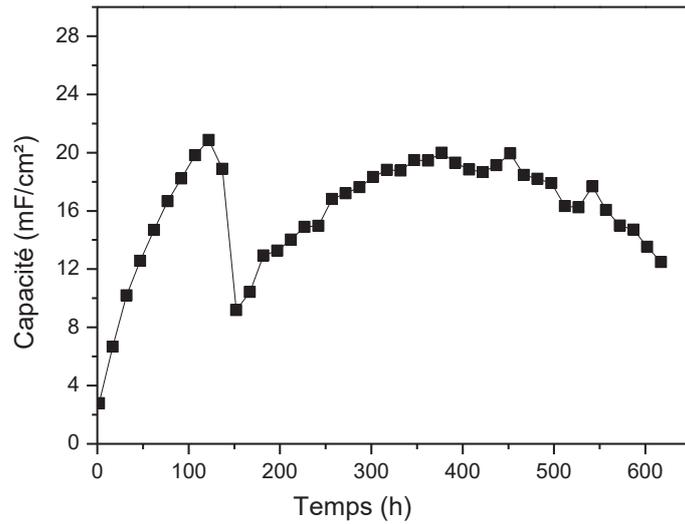


Figure 60 : Evolution de la capacité de la double couche  $C_{dl}$  en présence de 500ppb de  $O_2$  sous 1 bar de  $H_2S$  dans la solution-modèle

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).

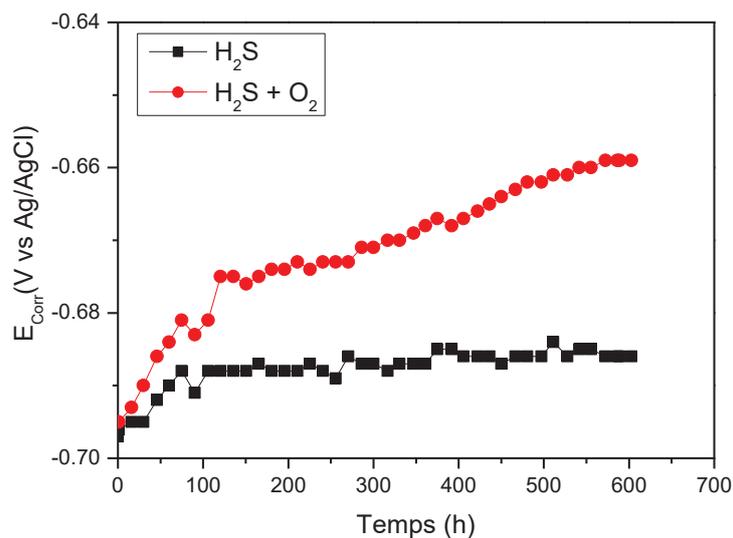


Figure 61 : Evolution des potentiels de corrosion du fer pur  $E_{corr}$  tout au long des essais sous 1 bar de  $H_2S$  dans la solution modèle avec et sans  $O_2$ .

#### 2.4.5 Analyse des mesures de SIE sous faibles teneurs de H<sub>2</sub>S avec et sans O<sub>2</sub> dans la solution-modèle

Des mesures de SIE ont également été effectuées sous faibles teneurs en H<sub>2</sub>S, dont un mélange H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 10% sans et avec oxygène (500 ppb de O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub>) sont proches de celles obtenues sous 1 bar de H<sub>2</sub>S. 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'H<sub>2</sub>S, certains paramètres ont été fixés pour les ajustements ( $\alpha$  du CPE compris entre 0,7 et 1, et  $R_t$  en absence de O<sub>2</sub> compris entre 800 et 1200  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) compte tenu de la présence de plusieurs points de convergence.

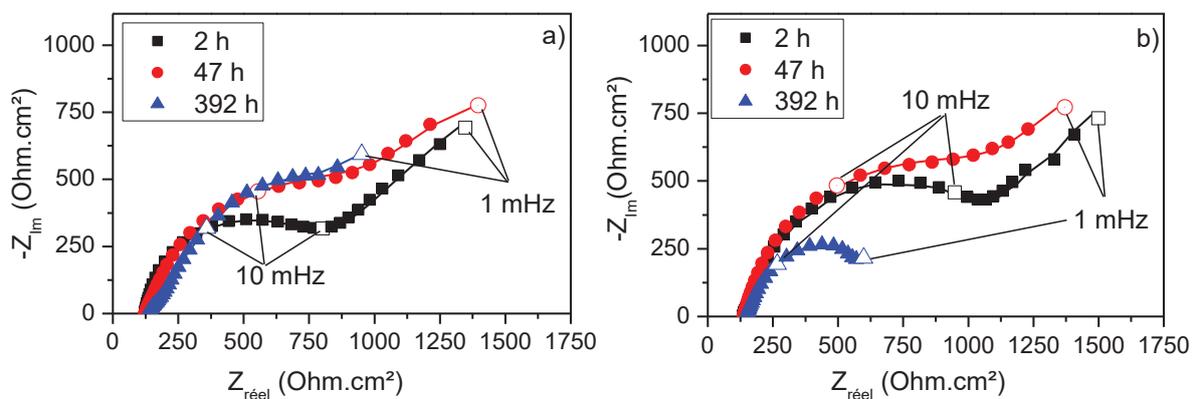


Figure 62 : Evolution des diagrammes d'impédance sous 100 mbar d'H<sub>2</sub>S a) sans O<sub>2</sub> et b) avec O<sub>2</sub>. Comparaison avec les diagrammes simulés.

A partir de l'analyse des mesures de SIE, une évolution temporelle des vitesses de corrosion instantanées sous les deux conditions, avec et sans O<sub>2</sub> a été calculée et présentée à la Figure 63. On observe une allure similaire à celle observée sous plus forte teneur en H<sub>2</sub>S, 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 O<sub>2</sub> est également attribuée à la diminution de pH de la solution d'essai (chapitre 2) comme ce fut le cas sous 1 bar de H<sub>2</sub>S. 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  $\text{O}_2$ , 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  $\text{O}_2$ .

L'évolution temporelle de la capacité de double couche, pour les deux conditions d'essai (avec et sans  $\text{O}_2$ ) 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  $\text{H}_2\text{S}$ . Deux hypothèses peuvent être suggérées pour expliquer cette augmentation continue de capacité : soit le dépôt est plus adhérent sous faible teneur de  $\text{H}_2\text{S}$ , 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.

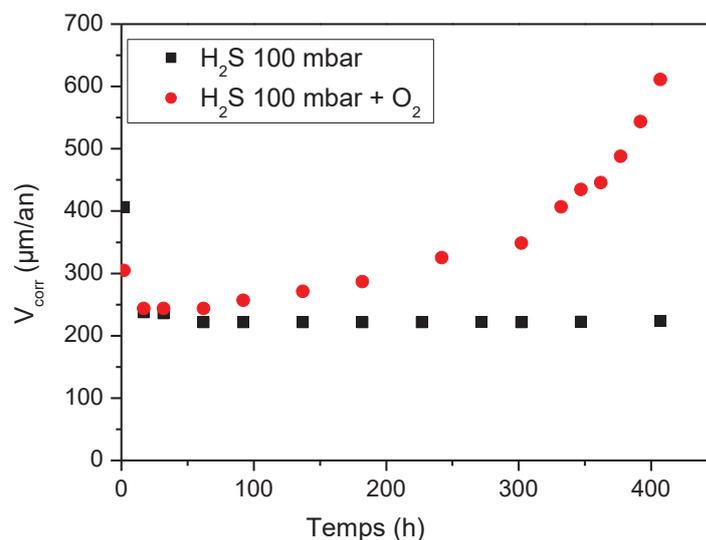


Figure 63 : Evolution temporelle des vitesses de corrosion  $V_{\text{corr}}$  du fer, déduite de l'analyse des mesures de SIE, sous 100 mbar d' $\text{H}_2\text{S}$  avec et sans  $\text{O}_2$ .

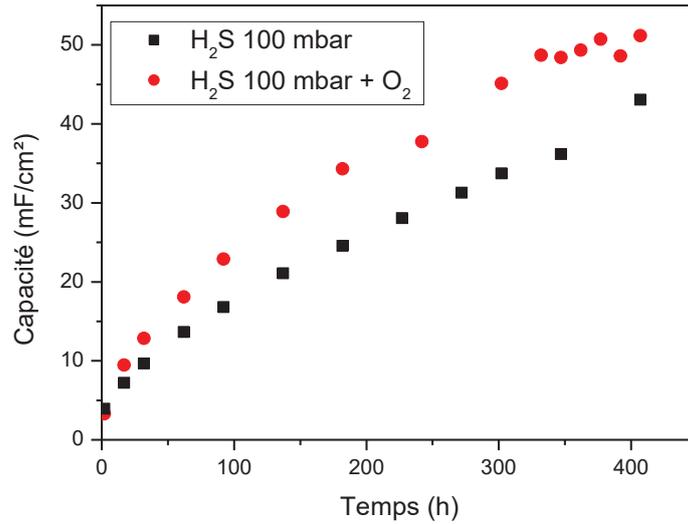


Figure 64 : Evolution temporelle des capacités de la double couche sous 100 mbar d'H<sub>2</sub>S avec et sans O<sub>2</sub>.

Des mesures de SIE ont également été effectuées sous plus faibles teneurs en H<sub>2</sub>S (H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 10 mbar et H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 1 mbar) avec et sans O<sub>2</sub> 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.

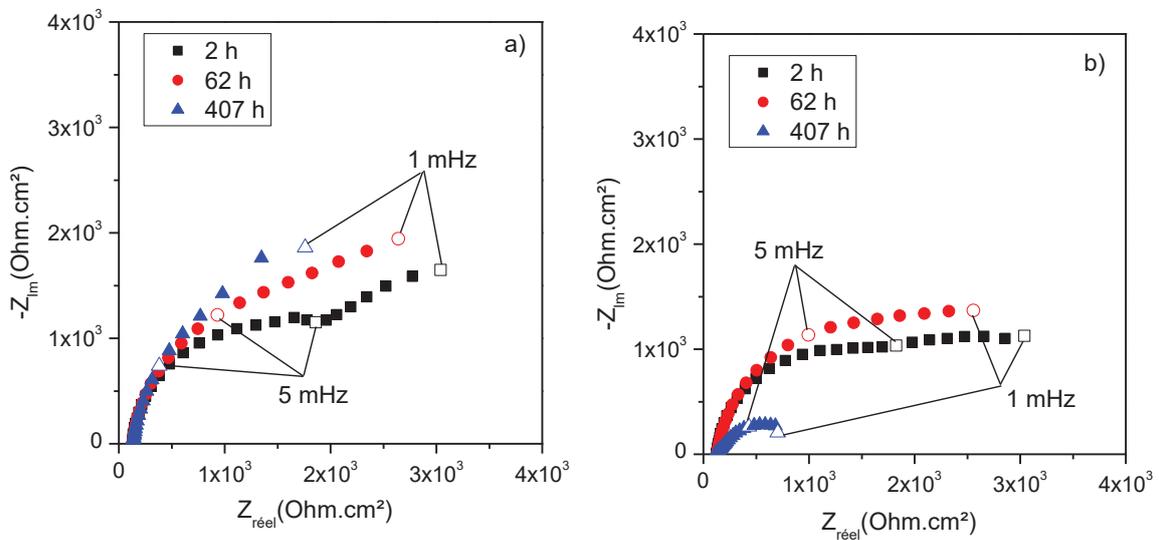


Figure 65 : Evolution des diagrammes d'impédance du fer dans la solution-modèle sous 10 mbar d'H<sub>2</sub>S a) sans O<sub>2</sub>, b) avec O<sub>2</sub>.

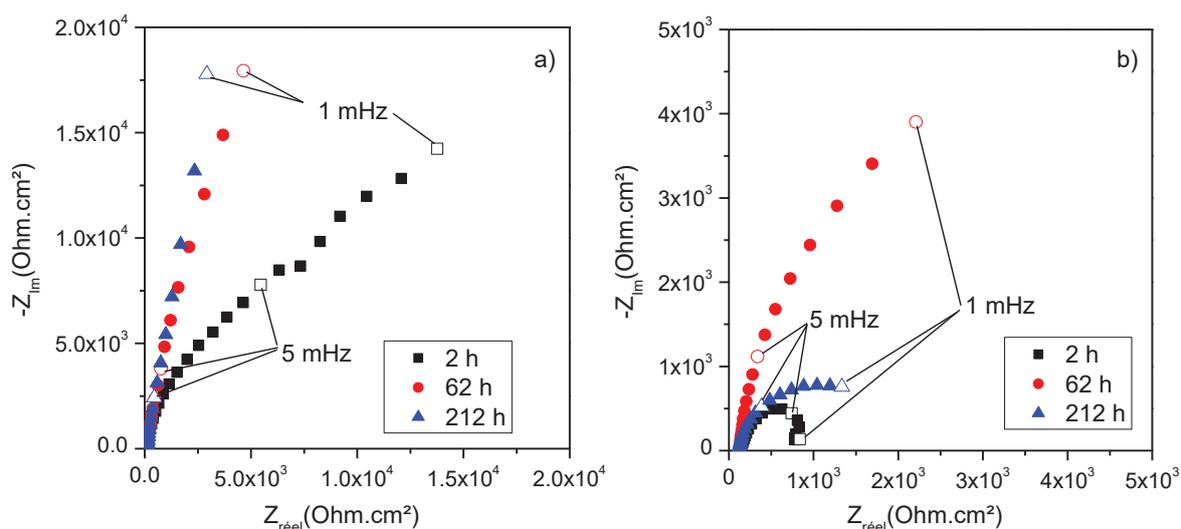


Figure 66 : Evolution des diagrammes d'impédance du fer dans la solution-modèle sous 1 mbar d' $H_2S$   
a) sans  $O_2$ , b) avec  $O_2$ .

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.

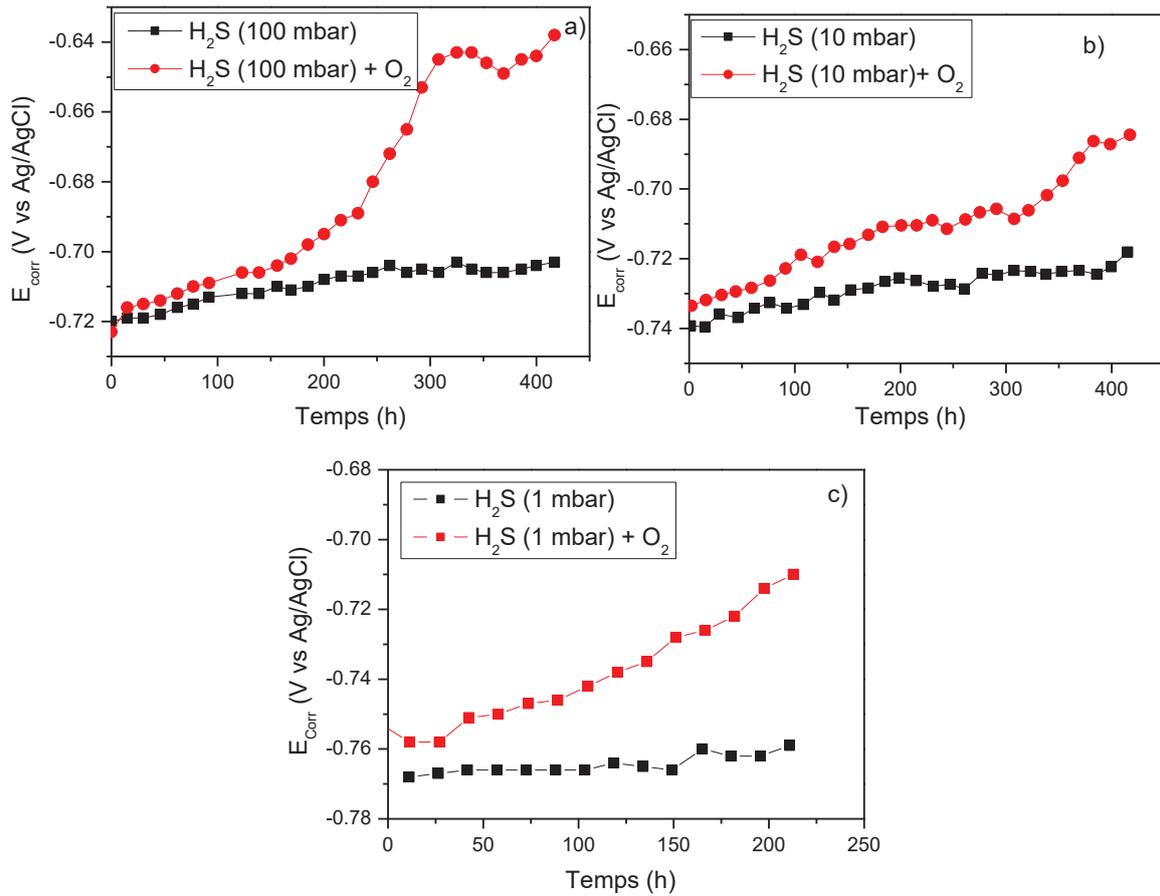


Figure 67 : Evolution du potentiel d'abandon du fer dans la solution-modèle a) sous 0.1 bar de  $H_2S$  b) sous 10 mbar de  $H_2S$ , c) sous 1 mbar de  $H_2S$ , avec et sans  $O_2$ .

### 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.