

Investigation of the corrosion of a low alloyed steel in confined aqueous environments containing dissolved CO2

Elias Remita

▶ **To cite this version:**

Elias Remita. Investigation of the corrosion of a low alloyed steel in confined aqueous environments containing dissolved CO2 . Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2007. English. NNT : . pastel-00004934

HAL Id: pastel-00004934
https://pastel.hal.science/pastel-00004934

Submitted on 24 Mar 2009

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

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

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Génie des procédés et haute technologie

Présentée par

Elias REMITA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

ETUDE DE LA CORROSION D'UN ACIER FAIBLEMENT ALLIE EN MILIEU CONFINE CONTENANT DU CO_2 DISSOUS

Soutenue publiquement le 26 Octobre 2007 devant le jury composé de

MM.	E. SUTTER	Directrice de thèse
	B. TRIBOLLET	Directeur de thèse
	O. MATTOS	Rapporteur
	R. OLTRA	Rapporteur
	K. OGLE	Examinateur
	M. BONIS	Examinateur
	F. ROPITAL	Invité
	C. TARAVEL-CONDAT	Invitée

Sommaire

Introduction.....**p. 1**

I. Contexte de l'étude: corrosion sous confinement dans l'annulaire des conduites flexibles en milieu pétroliers et gaziers.....**p. 3**

I.1 Les conduites pétrolières flexibles.....**p. 3**
I.2 L'annulaire des conduites pétrolières flexibles et la corrosion des fils d'armure.....**p. 5**
I.3 Problématique industrielle posée par la situation rencontrée dans l'annulaire.....**p. 6**
I.4 Objectifs du travail et démarche adoptée.....**p. 8**

II. Analyse bibliographique.....**p. 11**

II.1 Description thermodynamique simplifiée des solutions corrosives contenant du CO_2 dissous et calcul du pH d'équilibre thermodynamique.....**p. 11**
II.1.1 Equilibres physico-chimiques intervenant dans les solutions corrosives contenant du CO_2.....p. 12
II.1.1.a Acidification des solutions aqueuses en présence de CO_2.....p. 13
II.1.1.b Réaction de précipitation de la sidérite.....p. 17
II.1.2 Calcul du pH d'équilibre thermodynamique dans les solutions corrosives contenant CO_2.....p. 19
II.1.3 Conclusion de la partie II.1.....p. 23
II.2. Corrosion uniforme des aciers en milieu aqueux contenant du CO_2 dissous.....**p. 24**
II.2.1. Processus cathodiques à la surface des aciers en présence de CO_2.....p. 25
II.2.1.a. Réactions liées aux caractères aqueux et acide des solutions.....p. 25
II.2.1.b. Implication des espèces carbonées dans les processus cathodiques.....p. 27
II.2.2. Dissolution anodique du fer en présence de CO_2.....p. 32
II.2.2.a. Dissolution du fer en milieu acide (aucun rôle du CO_2 dans le processus).....p. 32
II.2.3.b. Action des espèces carbonées sur la dissolution anodique du fer.....p. 33
II.2.3. Produits de corrosion en présence de CO_2.....p. 35
II.2.3.a. La sidérite.....p. 36
II.2.3.b. La cémentite.....p. 37
II.2.3.c. Caractère protecteur des dépôts de sidérite.....p. 38
II.2.3.d. Dépôts mixte sidérite-cémentite.....p. 39
II.2.4. Prévision des vitesses de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous.....p. 41
II.2.5. Conclusion de la partie II.2.....p. 43
II.3. La corrosion en milieu confiné.....**p. 45**
II.3.1. Dispositifs expérimentaux d'étude de la corrosion en milieu confiné.....p. 46
II.3.1.a Les cellules de corrosion atmosphérique.....p. 47
II.3.1.b Les cellules à couche mince.....p. 48
II.3.1.c Procédure de positionnement classique dans les cellules à couches minces.....p. 51
II.3.2. Spécificités du transport de matière en milieu confiné, influence sur les phénomènes de corrosion.....p. 54
II.3.2.a Modes de transport de matière en milieu confiné.....p. 54
II.3.2.b. Influence du transport de matière sur les phénomènes de corrosion sous confinement.....p. 56
II.3.3 Corrosion en milieu confiné contenant CO_2 dissous.....p. 60
II.3.4 Mesures d'impédances en milieu confiné.....p. 62
II.3.5 Conclusion de la partie II.3.....p. 66
II.4. Conclusion de la partie II.....**p. 67**

III. Développement d'un nouveau dispositif expérimental pour l'étude de la corrosion métallique en milieu confiné ..... **p. 69**

III.1 Description du montage d'électrochimie en couche mince ..... p. 69
III.2 Méthode de positionnement et validation du montage ..... p. 69
III.2.1 Procédure expérimentale ..... p. 74
III.2.2 Contrôle du positionnement par la méthode dite "des courbes d'approche multiples" ..... p. 75
III.2.2.a Théorie ..... p. 75
III.2.2.b Résultats expérimentaux ..... p. 77
III.2.3 Validation du montage: mesure du courant limite de réduction de l'oxygène ..... p. 80
III.2.4 Evolution du montage: possibilité d'introduire un capteur dans la zone confiné ..... p. 85
III.3 Conclusion de la partie III ..... p. 87

IV. Etude expérimentale et théorique de l'impédance de diffusion dans une cellule à couche mince ..... **p. 89**

IV.1 Procédure expérimentale ..... p. 89
IV.2 Modélisation théorique de l'impédance de diffusion dans une cellule à couche mince cylindrique ..... p. 91
IV.2.1 Impédance de diffusion linéaire dans une couche mince (Modèles 1D) ..... p. 91
IV.2.1.a. Cas d'une paroi imperméable à l'espèce qui diffuse ..... p. 91
IV.2.1.b. Cas d'une paroi maintenant une concentration constante en l'espèce qui diffuse ..... p. 94
IV.2.2 Prise en compte de la chute ohmique dans la modélisation de l'impédance mesurée dans une cellule à couche mince ..... p. 95
IV.3 Résultats et discussion ..... p. 100
IV.4 Conclusion du chapitre IV ..... p. 109

V. Etude expérimentale de la corrosion d'un acier en milieu confiné contenant CO_2 dissous ..... **p. 111**

V.1 Procédure expérimentale ..... p. 111
V.2 Résultats expérimentaux et discussion ..... p. 113
V.2.1 Mesure en plein bain ..... p. 113
V.2.1.a. Potentiel d'abandon ..... p. 113
V.2.1.b. Courbes de polarisation ..... p. 114
V.2.1.c. Mesures d'impédance ..... p. 115
V.2.2 Mesures d'impédance en milieu confiné sous 1 bar: généralités et effet de la distribution de potentiel ..... p. 119
V.2.3 Influence de la polarisation de l'électrode sur les diagrammes mesurés: Nature de la réponse observée au potentiel de corrosion ..... p. 124
V.2.4 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes mesurés en milieu confiné ..... p. 126
V.2.5. Influence de l'épaisseur du film d'électrolyte sur la corrosion de l'acier en milieu confiné ..... p. 129
V.2.5.a. Potentiel d'abandon ..... p. 129
V.2.5.b. Courbes de polarisation ..... p. 129
V.2.5.c. Mesures d'impédance ..... p. 131
V.2.6 Influence de la pression partielle de CO_2 sur l'impédance mesurée en milieu confiné ..... p. 135
V.2.6.a. Potentiel d'abandon ..... p. 135
V.2.6.c. Mesures d'impédance ..... p. 135
V.3 Conclusion de la partie V. ..... p. 138

VI. Modélisation des phénomènes physico-chimiques se déroulant durant la corrosion des aciers en milieu confiné contenant du CO_2 dissous ..... **p. 141**

VI.1 Nature de la réaction cathodique en présence de CO_2 dissous ..... p. 141
VI.1.1 Procédure expérimentale ..... p. 143
VI.1.2 Présentation du modèle ..... p. 144
VI.1.2.a. Hypothèses générales ..... p. 144
VI.1.2.b. Conditions aux limites ..... p. 147
VI.1.2.c. Equations fondamentales ..... p. 147
VI.1.3 Résultats et discussion ..... p. 149
VI.1.4 Conclusion de la partie VI.1 ..... p. 159
VI.2 Modélisation cinétique globale des réactions chimiques et de corrosion en milieu confiné contenant du CO_2 dissous ..... p. 160
VI.2.1 Présentation du modèle ..... p. 160
VI.2.1.a Hypothèses du modèle ..... p. 161
VI.2.1.b Calcul de l'état stationnaire ..... p. 164
VI.2.2 Résultats et discussion ..... p. 165
VI.2.3 Conclusion de la partie VI.2 ..... p. 174
VI.3 Conclusion de la partie VI ..... p. 175

Conclusion générale et perspective ..... p. 177

Annexes ..... **p. 181**

A.1. Influence de la présence de traces d'H_2S sur les phénomènes de corrosion uniforme en présence de CO_2 dissous ..... **p. 181**
A.1.1 Equilibres physico-chimiques dans les solutions corrosives contenant H_2S ..... p. 181
A.1.2 Cinétiques de corrosion en solution aqueuse contenant CO_2 / H_2S ..... p. 186
A.1.3 Calcul du pH thermodynamique dans les solutions corrosives contenant CO_2 et H_2S ..... p. 187
II.4.3.a pH thermodynamique dans les solutions corrosives contenant H_2S uniquement ..... p. 188
II.4.3.b pH thermodynamique dans les solutions corrosives contenant CO_2 et H_2S ..... p. 190
A.1.4 Conclusion de la partie II.4 ..... p. 192
A.2. Composition de l'acier inoxydable AISI 316 L ..... **p. 193**
A.3. Développement de capteur pH à base d'oxyde d'Iridium ..... **p. 194**
A.3.1. Protocole de fabrication des capteurs ..... p. 194
A.3.2. Caractérisation des dépôts d'IrOx ..... p. 196
A.3.3. Test des capteurs réalisés ..... p. 197
A.3.5. Conclusions et perspectives ..... p. 197
A.4. Composition de l'acier FM 35 ..... **p. 200**
A.5 Constantes utilisées dans la partie VI.2 ..... **p. 201**

Bibliographie ..... **p. 203**

Introduction

Les situations de corrosion sous confinement pour lesquelles le volume d'électrolyte est très restreint au regard de la surface métallique exposée sont fréquentes : la corrosion atmosphérique, la corrosion sous des revêtements, ou encore la corrosion par crevasse en constituent quelques exemples courants. Plus spécifiquement, ce type de situation est également rencontré dans l'espace annulaire des conduites pétrolières flexibles. Les fils d'armure en acier présents dans cet espace très confiné peuvent en effet se corroder uniformément en présence d'eau de condensation ou d'eau de mer contenant des gaz acides (CO_2 mélangé éventuellement avec H_2S). Typiquement, dans l'annulaire d'un flexible, le rapport V/S entre le volume libre et la surface métallique exposée est de 0,03 mL/cm^2 en moyenne.

Dans de tels milieux confinés, les cinétiques de corrosion peuvent être très différentes de celles observées dans des conditions de plein bain où le volume d'électrolyte est considéré comme infini. Elles peuvent de surcroît dépendre du taux de confinement du milieu. Bien qu'encore incomplètement compris, cet effet de confinement est généralement attribué à un effet de transport de matière. En effet, en modifiant les caractéristiques du transport de matière (apport des réactifs et évacuation des produits) au voisinage du métal qui se corrode, le confinement d'un milieu est susceptible d'influer largement sur la composition locale de l'électrolyte et donc sur les mécanismes de corrosion.

De très nombreuses études concernant la corrosion des aciers en présence de CO_2 ont été publiées. Cependant, à notre connaissance, aucune de ces études n'a été menée dans des conditions réellement représentatives de celles rencontrées dans l'annulaire des conduites flexibles pour ce qui est du taux de confinement et des conditions d'apport du gaz à l'interface.

Dans ce contexte, le but de ce travail de thèse est de déterminer et de modéliser les mécanismes de corrosion uniforme d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant CO_2 dissous. Se prêtant généralement très bien aux études de corrosion et à la modélisation, l'utilisation de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique a été en ce sens particulièrement privilégiée. L'acier qui a été retenu pour cette étude est un acier faiblement allié obtenu par trempe et revenu et utilisé dans les conduites flexibles de Technip.

L'application directe de ce travail est d'une part l'amélioration de la prévision des vitesses de corrosion des fils d'armure présents dans l'espace annulaire des conduites pétrolières flexibles et d'autre part l'optimisation du calcul du pH dans ce milieu confiné. Plus largement, ce projet

a également pour ambition de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion en milieu confiné.

Le présent rapport se divise en six chapitres.
Dans le premier, le contexte scientifique et technique dans lequel s'inscrit cette étude sera détaillé.
Le deuxième chapitre exposera les résultats des recherches bibliographiques menées durant ce travail de thèse.
Le troisième chapitre décrira les nouvelles techniques expérimentales développées pour l'étude des phénomènes de corrosion en milieu confiné.
Une étude expérimentale et théorique de l'impédance de diffusion en milieu confiné fera l'objet du quatrième chapitre. Ce chapitre permettra d'aborder à la fois les spécificités du transport de matière et celles des mesures d'impédances en milieu confiné.
Le cinquième chapitre sera quant à lui consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus lors de l'étude expérimentale de la corrosion en milieu confiné contenant du CO_2 dissous.
Enfin, dans le sixième et dernier chapitre du présent mémoire, une modélisation des phénomènes physico-chimiques se déroulant durant la corrosion des aciers en milieu confiné contenant du CO_2 dissous sera proposée. Préambule nécessaire au développement de ce modèle, une étude théorique et expérimentale du mécanisme de la réaction cathodique de dégagement de di-hydrogène en présence de CO_2 dissous y sera également rapportée.

I. Contexte de l'étude: corrosion sous confinement dans l'annulaire des conduites flexibles en milieu pétrolier et gazier.

Mené dans le cadre d'un partenariat entre le CNRS, l'ENSCP, l'IFP et Technip, le travail engagé au cours de cette thèse s'inscrit clairement dans le contexte de l'industrie du pétrole et du gaz. D'un point de vue appliqué, son ambition est en effet d'améliorer les prévisions des conditions physico-chimiques rencontrées dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles.
Dans le présent chapitre, nous allons présenter les conduites flexibles ainsi que la situation de corrosion rencontrée dans leur espace annulaire. Ensuite, la problématique industrielle qui a motivé cette étude ainsi que la stratégie que nous avons adoptée pour répondre à cette problématique seront également exposées.

I.1 Les conduites pétrolières flexibles

Les conduites pétrolières flexibles ont pour principale application la production pétrolière offshore. Elles permettent l'acheminement des fluides extraits des puits de pétrole et de gaz vers les installations situées à la surface de la mer ou à terre. Combinant une grande facilité de pose à une excellente résistance mécanique, ces conduites constituent dans de nombreux cas des solutions alternatives avantageuses vis-à-vis des conduites rigides plus classiques.
Détenant plus de 70% du marché de ce type d'équipement, Technip est la première entreprise mondiale dans le domaine de la conception, de la fabrication et de la pose de conduites flexibles. Ces conduites sont généralement conçues « sur mesure » pour répondre au cas par cas aux exigences dictées par les conditions propres à chaque projet (composition du fluide transporté, pression, température, profondeur d'eau, contraintes mécaniques subies etc.) et sont par conséquent souvent uniques.
Elles présentent cependant toutes la même structure de base composée d'un arrangement concentrique de différents éléments en acier ou en polymère. A titre d'illustration, une représentation schématique d'un flexible simple est présentée ci-dessous (Fig. 1.1)

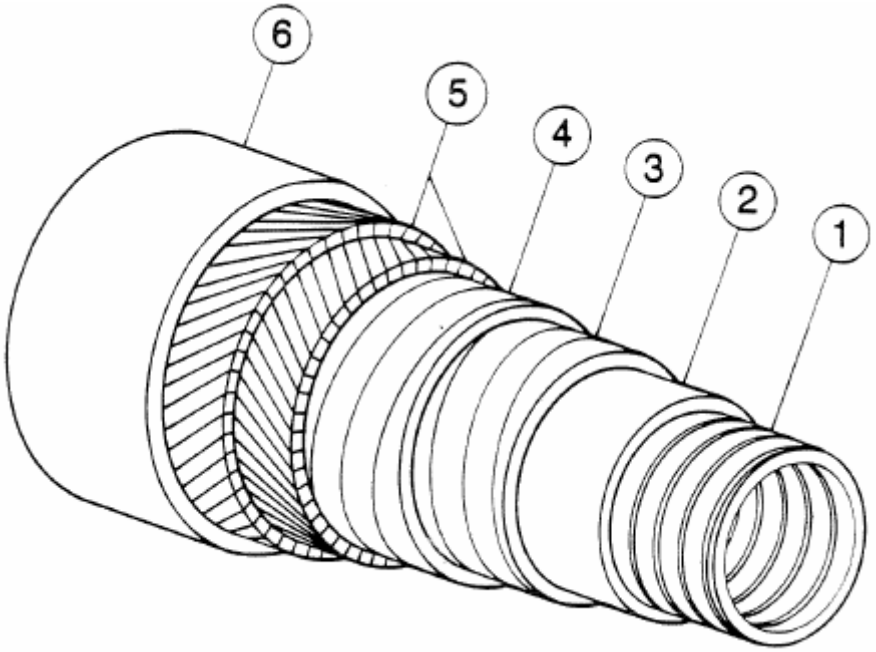


Fig. 1.1: Représentation schématique d'une conduite flexible

Les principaux éléments constitutifs des flexibles sont (Fig. 1.1) :

- une carcasse interne en acier inoxydable (1) dont la fonction est d'éviter tout phénomène d'écrasement sous l'effet de la pression hydrostatique extérieure. Cette carcasse n'est pas étanche au fluide transporté;
- une gaine interne en matériau polymère (2) assurant l'étanchéité au fluide transporté. Selon les conditions de température en service, les polymères utilisés pour la fabrication de cette gaine peuvent être du polyéthylène (PE), du polyamide 11 (PA 11) ou encore du poly(fluorure de vinyldène) (PVDF);
- une ou deux épaisseurs d'armure de pression en acier au carbone ou faiblement allié (3) (4) dont la fonction essentielle est de résister à la pression interne exercée par le fluide pétrolier;
- deux ou quatre nappes de fils d'armure en acier au carbone ou faiblement allié (5) dont la fonction est de garantir la résistance à la traction des conduites;
- une gaine externe en matériau polymère (6) assurant l'étanchéité à l'eau de mer.

Les diamètres intérieurs des conduites flexibles varient pour les applications courantes entre 2 " et 19 " (5 à 48 cm environ). La masse à vide d'une conduite de diamètre interne 8 " est de l'ordre de 110 kg par mètre linéaire. La longueur de ces conduites peut parfois excéder 1000 m. La masse totale d'un flexible peut aller jusqu'à 2000 tonnes en un seul tenant. Certains flexibles peuvent tenir des températures allant jusqu'à 130°C et des pressions internes excédant 15000 psi (1000 bars).

I.2 L'annulaire des conduites pétrolières flexibles et la corrosion des fils d'armure

L'espace annulaire (ou annulaire) des conduites flexibles est défini comme le volume compris entre la gaine polymère interne ((2) Fig. 1.1) et la gaine polymère externe ((6) Fig. 1.1). Cet espace, qui contient un grand nombre de fils d'armure en acier au carbone ou faiblement allié, est très restreint. En effet, le rapport V/S global entre le volume libre de l'annulaire d'un flexible et la surface métallique des fils d'armures qu'il contient est typiquement de l'ordre de 0,02 à 0,06 $mL.cm^{-2}$ (0,03 $mL.cm^{-2}$ en moyenne). Ce rapport V/S varie cependant localement à l'intérieur de l'annulaire pour être compris entre 0 quand la gaine est plaquée sur la surface du fil d'armure et 0,17 $mL.cm^{-2}$ dans les jeux entre deux fils d'armure.

Les fluides circulant dans les conduites flexibles sont généralement des mélanges complexes composés de liquides et de gaz sous pression. De la vapeur d'eau et certains gaz dits « acides » (CO_2 pur ou mélangé parfois à H_2S) sont notamment présents dans ces mélanges et peuvent s'introduire par perméabilité au travers de la gaine interne des flexibles dans l'espace annulaire (voir (2) Fig. 1.1). Ces phénomènes de perméabilité [Perm1] ont été largement étudiés par le passé: la composition du milieu annulaire ainsi que la vitesse de condensation d'eau sont désormais calculables dans les flexibles à l'aide du modèle MOLDI [Benj1] développé par l'IFP et Technip.

En plus des fluides diffusant dans l'annulaire via la gaine interne, de l'eau de mer est également susceptible de pénétrer dans l'annulaire en cas de déchirure accidentelle de la gaine externe des conduites ((6) Fig. 1.1).

Dans un flexible en service, les fils d'armure en acier présents dans l'annulaire peuvent ainsi être recouverts par un film mince d'électrolyte (épaisseur moyenne égale à 300 μm), composé d'eau de condensation ou d'eau de mer, potentiellement corrosif car contenant du CO_2 et éventuellement de l'H_2S dissous. D'un point de vue schématique, cette situation est représentée sur la figure ci-après. (cf. Fig. 1.2).

Les premiers essais de simulation en laboratoire [Ropi1] démontrent que la corrosion des fils d'armure présents dans l'annulaire se déroule essentiellement de manière uniforme. Dans le cadre de notre étude, seul ce type de corrosion sera considéré. En particulier, nous ne traiterons pas des phénomènes (rares dans l'annulaire) de corrosion localisée en présence de CO_2 / H_2S.

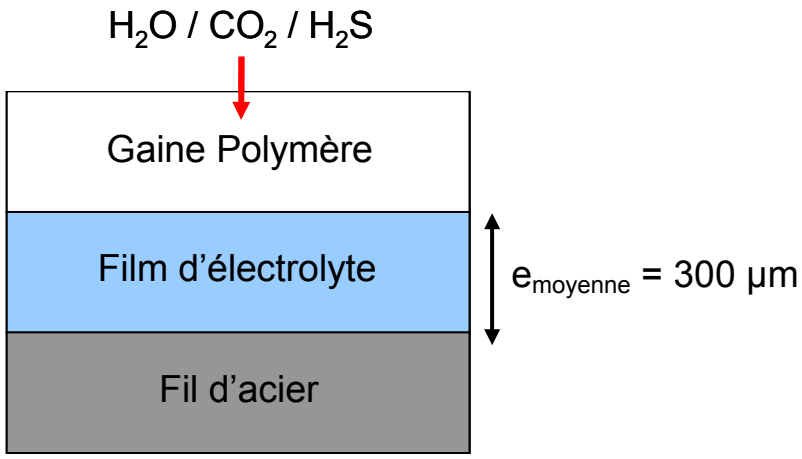


Fig. 1.2: Représentation schématique de l'annulaire d'une conduite flexible

I.3 Problématique industrielle posée par la situation rencontrée dans l'annulaire

La prévision précise et fiable des vitesses de corrosion des fils d'armure et du pH dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles constitue un enjeu industriel important. En effet, lors du dimensionnement des fils d'armure, une surépaisseur dite de corrosion peut parfois être ajoutée à l'épaisseur nécessaire à la tenue des contraintes mécaniques. Cette surépaisseur est déterminée en fonction des vitesses de corrosion attendues dans l'annulaire. La valeur du pH dans l'annulaire doit également être estimée car elle conditionne tout au moins partiellement la durabilité des matériaux présents dans cet espace: les cinétiques de corrosion des aciers et de vieillissement des polymères ainsi que la tenue à la fissuration par l'hydrogène en présence d'H_2S des armatures en acier (SSCC et HIC) dépendent en effet du pH.

Une sous-estimation de la sévérité des conditions rencontrées dans l'annulaire d'un flexible peut donc aboutir à une réduction substantielle de la durée de vie de l'équipement. Industriellement, cette erreur est peu fréquente du fait de l'importance des marges de sécurité appliquées lors du dimensionnement des conduites.

A l'inverse, une surestimation de la sévérité des conditions rencontrées dans l'annulaire peut également avoir des conséquences industrielles très négatives. Par exemple, une surestimation des vitesses de corrosion des fils d'armure peut entraîner un surdimensionnement de ces fils et donc un « surpoids » des flexibles. Cette situation crée de nouvelles contraintes techniques lors de la pose des conduites, des contraintes mécaniques supplémentaires sur les structures en service et peut également se traduire par des surcoûts non négligeables.

Par ailleurs, une sous estimation des valeurs de pH dans l'annulaire peut interdire l'utilisation, dans le flexible, de certains matériaux tels que les aciers à très hautes résistances mécaniques particulièrement sensibles à la fragilisation par l'hydrogène en milieu H_2S. Ainsi, dans un contexte de marché où la tendance est à l'augmentation constante de la sévérité des conditions de production (prise en compte de traces de H_2S dès la conception du projet et gisements offshore très profonds induisant des contraintes mécaniques de plus en plus fortes pour le flexible), le calcul précis des conditions rencontrées dans l'annulaire permet d'affiner le dimensionnement des flexibles et d'aboutir par conséquent à une solution optimisée des propriétés/coût.

Dans le cas d'aciers immergés en plein bain dans des solutions aqueuses contenant du CO_2 et de l'H_2S (rapport V/S entre le volume d'électrolyte et la surface métallique exposée supérieur à plusieurs $mL.cm^{-2}$), il semble admis que les modèles de corrosion actuels fournissent des estimations de vitesses de corrosion uniformes assez représentatives de la réalité. De même, le pH d'équilibre prévu par les modèles thermodynamiques tel que CORMED [Crol7, Boni1] correspond généralement bien au pH mesuré dans ce cas.

Dans des milieux confinés contenant CO_2 et H_2S, cet accord relatif entre modèles et expériences disparaît malheureusement totalement. L'écart constaté entre la théorie et les mesures est même croissant à mesure que le confinement du milieu s'accroît (*i.e* que le rapport V/S diminue). En pratique, lorsque le rapport V/S décroît, une diminution importante de la vitesse de corrosion et une augmentation notable du pH sont systématiquement observées dans les environnements confinés contenant CO_2 et H_2S [Ropi1, Tara1-2, Desa1] (cf. II.3.3). A notre connaissance, aucune étude expérimentale n'a cependant été menée en laboratoire dans des conditions réellement similaires à celles rencontrées dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles, en particulier s'agissant du confinement et de l'apport local en gaz acides.

Par ailleurs, au-delà de cet aspect expérimental, les phénomènes physico-chimiques particuliers observés dans des milieux confinés contenant CO_2 et H_2S tels que l'annulaire des conduites pétrolières flexibles (sursaturation en Fe (II), pH élevés, vitesses de corrosion faibles….) demeurent largement inexpliqués à ce jour d'un point de vue théorique. En particulier, la dépendance du pH et de la vitesse de corrosion au rapport V/S en milieu confiné reste mal comprise (cf. II.2.4 et II.3.3). Ainsi, au commencement de ce travail de thèse, il n'existait pas de modèle théorique réellement adapté à la prévision du pH et de la cinétique de corrosion des aciers dans des milieux corrosifs confinés tels que l'annulaire des conduites pétrolières flexibles (cf. II.2.4 et II.3.3). Le pH, paramètre très important du dimensionnement

des flexibles, était en particulier encore estimé à l'aide de modèles ne prenant pas en compte toutes les spécificités, telles que la sursaturation en Fe(II) (cf. II.3.3), de ces milieux confinés. La vitesse de corrosion des fils d'armure était quant à elle estimée empiriquement. Ce manque de connaissance des mécanismes de corrosion en milieu confiné aboutissait donc finalement à une surestimation quasi systématique de la sévérité des conditions régnant dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles. Comme discuté plus haut dans la présente partie, ces prévisions pessimistes pouvaient avoir des impacts économiques négatifs en entraînant parfois un surdimensionnement des installations.

I.4 Objectifs du travail et démarche adoptée

Ce travail de thèse a pour objet « l'étude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant CO_2». Il a une double vocation de recherche fondamentale et appliquée.
Tout d'abord, du fait des caractéristiques des milieux aqueux considérés, ce travail s'inscrit clairement dans un contexte industriel pétrolier et gazier (cf. I.1-I.3). Il a pour application industrielle directe la réalisation d'un modèle permettant d'améliorer la prévision des pH et des vitesses de corrosion dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles. Pour être souple et réaliste, ce modèle devra à la fois s'appuyer sur l'expérience et sur des hypothèses de mécanismes.
D'un point de vue plus fondamental, l'étude menée dans le cadre de cette thèse aspire à proposer une description des mécanismes de corrosion des aciers en milieu confiné contenant du CO_2 dissous. Plus largement, elle entend également contribuer à l'amélioration de la compréhension des phénomènes de corrosion sous confinement. L'enjeu scientifique de ce projet est donc vaste car, bien que les situations de corrosion sous confinement soient très répandues (corrosion des armatures dans les bétons, corrosion sous des revêtements polymères, corrosion dans des piqûres ou des crevasses, corrosion atmosphérique), l'influence du confinement sur les phénomènes de corrosion demeure largement méconnue à ce jour.

Afin de tendre à la réalisation d'un modèle applicable à l'échelle industrielle, la démarche suivante a été adoptée:

-Tout d'abord, une cellule électrochimique à couche mince adaptée à l'étude de la corrosion en milieu confiné a été mise au point (chap. III). Le développement d'un tel montage,

permettant d'atteindre avec une grande précision géométrique des facteurs de confinement inférieurs à 0,01 mL/cm^2 tout en assurant la possibilité d'un apport continu en gaz au voisinage de l'échantillon, était en effet essentiel à la réalisation d'une étude expérimentale fiable des phénomènes de corrosion des aciers en milieu confiné contenant des gaz acides.

- L'impédance de diffusion a ensuite été étudiée à l'aide de ce montage (chap. IV). En effet, la spectroscopie d'impédance électrochimique [MacD1, Gabi1] est une méthode électrochimique particulièrement adaptée à l'étude des mécanismes réactionnels. Compte tenu du sujet de la thèse, elle s'imposait naturellement comme une technique expérimentale privilégiée. Il est cependant connu que le confinement d'une électrode est susceptible de modifier son impédance par le biais d'effets de potentiels et de transport de matière (cf. II.3.4). Il était donc important d'étudier cette spécificité afin de la prendre en compte pour l'interprétation des diagrammes d'impédance mesurés lors des expériences de corrosion.

- Dans un troisième temps, l'étude expérimentale de la corrosion sous confinement d'un acier faiblement allié a été menée en présence de CO_2 dissous (chap. V). Cette étude constitue le cœur de ce travail de thèse du point de vue expérimental. Elle a été réalisée à l'aide du montage spécifiquement développé à cet effet. Les interprétations des mesures d'impédance réalisées durant la corrosion de l'acier s'appuient largement sur l'expérience et les connaissances théoriques acquises lors de l'étude de l'impédance de diffusion en milieu confiné.

- Enfin, la modélisation de la physico-chimie des milieux confinés durant les phénomènes de corrosion des aciers faiblement alliés en présence de CO_2 a été réalisée (chap. VI). Essentiellement théorique, cette étude s'appuie néanmoins sur les expériences réalisées durant la thèse. Les résultats du modèle ont également été confrontés à certains résultats tirés de la littérature.

II. Analyse bibliographique

Le présent chapitre rapporte les résultats de l'analyse bibliographique menée dans le cadre de cette thèse. Il comporte trois parties.
La première partie (partie II.1) propose une description physico-chimique simple des solutions corrosives contenant du CO_2 dissous. Dans cette partie, on rappellera notamment le principe du calcul du pH d'équilibre thermodynamique dans ce type de solution.
La seconde partie (partie II.2) constitue une analyse critique de la bibliographie relative à la corrosion uniforme des aciers en solution aqueuse contenant du CO_2 dissous. La nature des réactions électrochimiques mises en jeu, le rôle des dépôts de corrosion et les modèles permettant de décrire ces phénomènes de corrosion seront successivement discutés.
Enfin, dans la troisième partie (partie II.3), nous aborderons les spécificités des systèmes électrochimiques confinés et des méthodes expérimentales dédiées à leur étude. Bien que peu de références soient disponibles sur le sujet, le cas des travaux traitant plus spécifiquement de phénomènes de corrosion uniforme en milieu confiné est plus particulièrement approfondi.

L'influence de la présence de traces d'H_2S dissous sur les phénomènes de corrosion uniforme par CO_2 n'a pas été étudiée expérimentalement dans le cadre de cette thèse. Afin de faciliter la compréhension globale de la problématique rencontrée dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles, la bibliographie relative à ce sujet sera néanmoins brièvement discutée dans l'annexe 1 de ce mémoire.

II.1 Description thermodynamique simplifiée des solutions corrosives contenant du CO_2 dissous et calcul du pH d'équilibre thermodynamique

En excluant le cas des réactions électrochimiques interfaciales qui sera traité dans la partie II.2, la présente partie a pour objectif de décrire les différents processus physico-chimiques mis en jeu lors de la corrosion d'un acier immergé dans une eau contenant du CO_2. Afin de simplifier cette description, une approche thermodynamique a été adoptée et tous les processus traités sont considérés à l'équilibre. Un traitement cinétique de ces phénomènes sera néanmoins proposé ultérieurement dans la partie VI.2.
La réalisation d'une telle description implique idéalement la prise en compte exhaustive de toutes les espèces dissoutes et de tous les processus physico-chimiques intervenant en

solution : dissolution physique du gaz, réactions chimiques homogènes en solution, réactions chimiques hétérogènes de précipitation. Dans le cas d'une eau aérée fortement minéralisée comme l'eau de mer, le nombre de ces processus peut rapidement devenir important.
Dans la présente partie, nous nous bornons à décrire le cas « simple » de solutions corrosives uniquement formées d'une eau pure désaérée contenant du CO_2 dissous (a). Ces solutions sont supposées contenir des ions Fe(II) produits par la corrosion d'un acier assimilé à du fer pur (b). Elles sont également supposées dans un état proche de l'idéalité de sorte que les activités et les concentrations des espèces dissoutes puissent être confondues (c). Le seul composé solide considéré est la sidérite ($FeCO_3$) (d). Après une description détaillée des processus mis en jeu dans le cadre de ces hypothèses, nous rappellerons le principe du calcul du pH d'équilibre dans les solutions corrosives contenant du CO_2 dissous.

II.1.1 Equilibres physico-chimiques intervenant dans les solutions corrosives contenant du CO_2

On notera, en guise de préambule, que dans cette partie comme dans tout le reste de ce mémoire, les notations $CO_{2(g)}$ et $CO_{2(diss)}$ seront utilisées pour désigner respectivement le CO_2 présent en phase gaz et le CO_2 dissous en solution. Afin d'alléger les notations, ce type de formalisme ne sera pas utilisé pour les autres espèces mentionnées dans ce mémoire.
Dans le cadre des hypothèses ((a) (b) (c) (d)) définies plus haut, les espèces susceptibles d'être présentes dans les solutions corrosives considérées sont le CO_2 dissous ($CO_{2(diss)}$), les ions bicarbonates (HCO_3^-) , les ions carbonates (CO_3^{2-}), les ions ferreux (Fe^{2+}), les protons (H^+) et les ions hydroxyde (OH^-). L'ensemble des processus non électrochimiques intervenant au sein de la solution peut être résumé très synthétiquement comme suit

- Dissolution du CO_2 $$CO_{2(g)} \Leftrightarrow CO_{2(diss)} \quad \text{(II.I)}$$

- Hydratation et première dissociation acide du $CO_{2(diss)}$

$$H_2O + CO_{2(diss)} \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \quad \text{(II.II)}$$

- Seconde dissociation du $CO_{2(diss)}$

$$HCO_3^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \quad \text{(II.III)}$$

- Autoprotolyse de l'eau

$$H_2O \Leftrightarrow OH^- + H^+ \quad \text{(II.IV)}$$

- Précipitation éventuelle de sidérite ($FeCO_3$)

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow FeCO_3 \quad \text{(II.V)}$$

Le phénomène d'acidification par le CO_2 (impliquant les équilibres II.I à II.IV) et l'équilibre de précipitation de la sidérite (II.V) sont décrits successivement de manière plus détaillée ci-dessous.

II.1.1.a Acidification des solutions aqueuses en présence de CO_2

Le CO_2 est un gaz acide. Ainsi, une eau de condensation en équilibre sous 1 bar de CO_2 a un pH de 4 environ à 25°C. Le principe du calcul de ce pH est détaillé dans le paragraphe II.2. Les équilibres mis en jeu dans ce phénomène d'acidification par CO_2 sont décrits dans le présent paragraphe.

Dissolution du CO_2 gazeux

La dissolution du CO_2 gazeux est un processus physique hétérogène se déroulant à l'interface gaz / solution. Son bilan s'exprime simplement selon (II.I).

$$CO_{2(g)} \Leftrightarrow CO_{2(diss)} \quad \text{(II.I)}$$

La concentration en CO_2 dissous selon (II.I) dans une solution aqueuse idéale en équilibre avec l'atmosphère ambiante peut s'exprimer simplement selon la loi de Henry (II.1) :

$$c_{CO_{2(diss)}} = H_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \qquad \text{(II.1)}$$

avec H_{CO_2} (mol.cm^{-3}.bar^{-1}) la constante de Henry du CO_2, $c_{CO_{2(diss)}}$ (mol.cm^{-3}) la concentration en CO_2 dissous et P_{CO_2} (bar) la pression partielle de CO_2 dans la phase gaz.

L'ordre de grandeur de H_{CO_2} est de 30 à 40 mmol.L^{-1}.bar^{-1} dans une solution aqueuse proche de l'idéalité à 25°C [Labb1, Gray1, Song6]. Cette valeur varie avec la température [Mali1, Nesi6]. Comme rapporté en détail par Bonis [Boni1], elle dépend également en toute rigueur de la composition du mélange gazeux contenant le CO_2 [Link1] et de la nature et de la teneur des sels dissous dans la solution [Setc1, VanK1, Danc1, Yasu1, Mark1, Mali2, Harn1, Nesi6, Poin1]. Par ailleurs, pour des pressions de CO_2 supérieures à 20 bars, le terme H_{CO_2}, tel qu'exprimé dans (II.1), dépend également de la pression partielle de CO_2 [Houg1] de sorte que la relation (II.1) n'est alors plus linéaire vis-à-vis de la pression.
Différentes abaques et lois empiriques, généralement de type exponentiel ou polynomial, exprimant ces différentes dépendances sont disponibles dans la littérature. Le lecteur intéressé pourra se référer à la revue bibliographique très complète du sujet qui a été réalisée par Bonis dans le cadre de sa thèse [Boni1]. Pour notre part, l'utilisation en première approche de la loi de Henry, telle qu'exprimée par la relation (II.1), est amplement suffisante à la description des phénomènes abordés à ce stade de notre étude.

Hydratation du CO_2 dissous

La dissociation acide du $CO_{2\,(diss)}$ résumée précédemment par le biais du bilan global (II.II) implique en fait deux étapes distinctes. Lors d'une première étape, le CO_2 dissous réagit avec l'eau selon (II.VI) pour s'hydrater sous forme d'acide carbonique H_2CO_3.

$$H_2O + CO_{2(diss)} \Leftrightarrow H_2CO_3 \qquad \text{(II.VI)}$$

La constante d'équilibre K_{hyd} (sans dimension) associée à la réaction (II.VI) s'exprime selon

$$K_{hyd} = \frac{c_{H_2CO_3}}{c_{CO_{2(diss)}}} \qquad \text{(II.2)}$$

avec $c_{H_2CO_3}$ et $c_{CO_{2(diss)}}$ (mol.cm^{-3}) les concentrations respectives de l'acide carbonique et du CO_2 dissous dans la solution.

Les valeurs rapportées dans la littérature pour K_{hyd} présentent une grande disparité. Ainsi, à 25°C sous 1 bar de CO_2, ces valeurs varient entre 1/400 et 1/900 selon les sources [Nesi6, Poind1, Harn1, Song6, Gray1, Labb1, Palm1]. Bonis [Boni1] rapporte également que la valeur de K_{hyd} peut dépendre de la pression de CO_2, de la température et de la force ionique de la solution considérée.

Dissociations acides du CO_2

L'acide carbonique H_2CO_3 est un diacide faible. La première dissociation de cette acide s'écrit au sens strict selon

$$H_2CO_3 \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \qquad \text{(II.VII)}$$

Il est cependant bien plus commode d'exprimer cette dissociation en faisant intervenir directement le CO_2 dissous dans le bilan (II.II). Cette simplification présente l'intérêt formel d'alléger les écritures en limitant le nombre d'espèces explicitement prises en compte dans les calculs (en éliminant H_2CO_3). Elle se justifie également d'un point de vue pratique car la concentration en acide carbonique d'une solution aqueuse ne constitue généralement pas une grandeur accessible expérimentalement. Cette approche, déjà adoptée par de nombreux auteurs [Labb1, Boni1], est celle que nous adopterons également dans le présent manuscrit. Dans ce cadre, les deux réactions de dissociation acide intervenant en solution suite à la dissolution du CO_2 peuvent s'exprimer selon (II.II) et (II.III)

$$H_2O + CO_{2(diss)} \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \qquad \text{(II.II)}$$

$$HCO_3^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \qquad \text{(II.III)}$$

Les constantes d'équilibres K_{a_1} et K_{a_2} (mol.cm^{-3}) associées respectivement aux réactions (II.II) et (II.III) s'expriment selon

$$K_{a_1} = \frac{c_{HCO_3^-} \cdot c_{H^+}}{c_{CO_2(diss)}} \qquad \text{(II.3)}$$

$$K_{a_2} = \frac{c_{CO_3^{2-}} \cdot c_{H^+}}{c_{HCO_3^-}} \qquad \text{(II.4)}$$

avec $c_{HCO_3^-}$ et $c_{CO_3^{2-}}$ (mol.cm^{-3}) les concentrations respectives des ions bicarbonates et des ions carbonates dissous dans la solution.

Les valeurs des constantes d'acidité pK_{a1} et pK_{a2} (respectivement $-\log(K_{a_1})$ et $-\log(K_{a_2})$) sont fonction de la température, de la pression et de la force ionique de la solution [Nesi6]. Selon Labbé [Labb1], dans le cas d'une solution proche de l'idéalité, ces valeurs sont respectivement de 6,4 et 10,4 à 20°C. Selon le même auteur, ces valeurs évoluent légèrement avec la température pour atteindre respectivement 6,3 et 10,1 à 70°C. La différence notable qui existe entre les valeurs respectives de ces deux constantes a une conséquence pratique importante. A l'équilibre, elle impose en effet qu'une espèce parmi les trois intervenant dans l'équilibre carbonique ($CO_{2(diss)}$, HCO_3^-, et CO_3^{2-}) soit présente à une concentration négligeable par rapport aux deux autres comme l'illustre la figure 2.1 [Boni1].

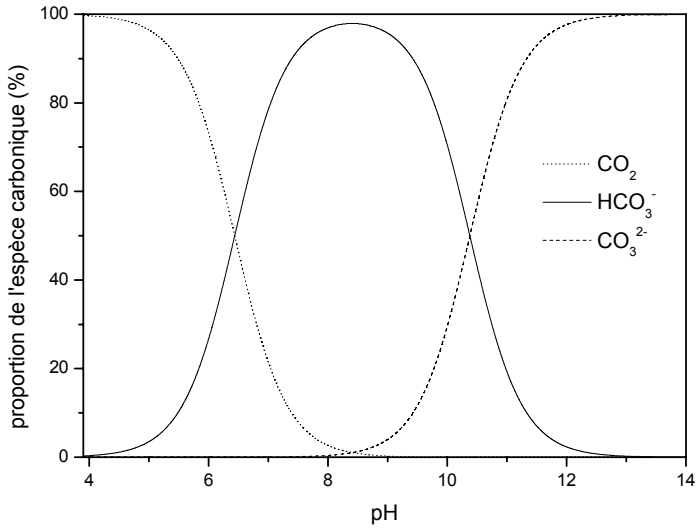


Fig. 2.1 : Proportion des espèces carboniques en fonction du pH à 20°C.

Autoprotolyse de l'eau

Au même titre que dans toute solution aqueuse, cette réaction intervient bien évidemment dans les solutions corrosives contenant CO_2 dissous. Elle s'exprime selon (II.IV).

$$H_2O \Leftrightarrow OH^- + H^+ \qquad \text{(II.IV)}$$

La constante d'équilibre K_e ($mol^2.cm^{-6}$) de cette réaction s'exprime selon (II.5) et vaut 10^{-14} $mol^2.cm^{-6}$ à température ambiante.

$$K_e = c_{OH^-} \cdot c_{H^+} \qquad \text{(II.5)}$$

avec c_{OH^-} et c_{H^+} ($mol.cm^{-3}$) les concentrations respectives des ions hydroxyde et des protons dans la solution.

II.1.1.b Réaction de précipitation de la sidérite

Lorsqu'une solution corrosive contenant du CO_2 est en contact avec un acier, celui–ci se corrode. La dissolution anodique de l'acier (voir mécanisme en II.2.2) entraîne alors un enrichissement de la solution en ions Fe(II). En présence des ions carbonate également

contenus dans ces solutions, une précipitation de carbonate de fer (ou sidérite) peut avoir lieu selon la réaction hétérogène II.V.

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow FeCO_3 \qquad \text{(II.V)}$$

La constante de solubilité K_s ($mol^2.cm^{-6}$) associée à cette réaction s'exprime selon

$$K_s = c_{Fe^{2+}} \cdot c_{CO_3^{2-}} \qquad \text{(II.6)}$$

avec $c_{Fe^{2+}}$ ($mol.cm^{-3}$) la concentration des ions ferreux dans la solution.

La valeur de la constante pK_s ($-log(K_s)$) associée à la réaction (II.V) dépend de la température et de la force ionique de l'électrolyte [Nesi6]. Cette valeur est égale à 10,54 à 25°C selon Mora-Mendoza et coll. [Mora1]. De leur côté, Castro et coll. [Cast1] considèrent que le pK_s de cette réaction vaut 10,24 à 25°C.

Il est important de noter que d'un point de vue thermodynamique la formation de sidérite ne peut avoir lieu que si les concentrations en Fe^{2+} et CO_3^{2-} sont telles que la saturation de la solution est atteinte (condition (II.6)). Ainsi, contrairement aux autres processus précédemment décrits ((II.I) à (II.IV)), la précipitation de la sidérite n'a pas systématiquement lieu dans les solutions corrosives contenant du CO_2 dissous. On notera cependant que, dans de telles solutions, la sidérite ($FeCO_3$) est, en l'absence d'oxygène, un composé thermodynamiquement stable à un potentiel plus cathodique que tous les oxydes de fer [Pour1, Ogun1, Lint1]. Il constitue donc généralement le principal solide précipité observé durant la corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous (cf. II.2.3).

II.1.2 Calcul du pH d'équilibre thermodynamique dans les solutions corrosives contenant CO_2

Le pH est un paramètre déterminant dans l'étude des phénomènes de corrosion des aciers en solution aqueuse contenant du CO_2 dissous. En effet, les cinétiques des réactions électrochimiques interfaciales intervenant lors de la corrosion et de la réaction de précipitation de la sidérite dépendent du pH (cf II.2). Il nous semble donc utile de rappeler le principe du calcul du pH d'équilibre dans une solution corrosive contenant du CO_2. Le présent paragraphe est consacré à ce rappel.

Principe général du calcul

Comme nous l'avons vu dans la partie II.1, une solution corrosive formée d'une eau pure contenant du CO_2 dissous au contact d'un acier peut être décrite en première approche par la prise en compte de six espèces dissoutes ($CO_{2(diss)}$, HCO_3^-, CO_3^{2-}, Fe^{2+}, H^+, OH^-). Dans la présente partie, on supposera par ailleurs, sauf mention contraire, les solutions corrosives initialement exemptes d'ions Fe(II). En première approche, la dissolution de l'acier sera donc considérée comme la seule source possible d'ions Fe(II) en solution. Dans une solution saturée dans laquelle la réaction de précipitation de la sidérite a lieu, cinq processus physico-chimiques doivent être pris en compte ((II.I) à (II.V)). Dans une solution non saturée en sidérite, la réaction (II.V) n'a plus à être prise en considération. La réalisation d'un état d'équilibre thermodynamique impose donc la réalisation des conditions (II.1), (II.3), (II.4) et (II.5) en l'absence de sidérite (solution non saturée) tandis qu'en présence de sidérite la condition (II.6) se rajoute aux quatre conditions précédentes.

Par ailleurs, le respect nécessaire de l'électroneutralité de la solution impose la condition supplémentaire (II.7) :

$$2c_{Fe^{2+}} + c_{H^+} = c_{HCO_3^-} + c_{OH^-} + 2c_{CO_3^{2-}} \qquad \text{(II.7)}$$

En utilisant les relations (II.1), (II.3), (II.4), (II.5), (II.7) et éventuellement (II.6) dans le cas de solutions saturées en sidérite, le pH d'équilibre thermodynamique des solutions corrosives contenant du CO_2 dissous peut donc être calculé.

Cas d'une solution non saturée présentant une concentration en Fe^{2+} négligeable

Négliger la présence de Fe(II) en solution peut constituer une approximation valable dans le cas d'un acier se corrodant très faiblement (surface passive par exemple), aux faibles temps d'immersion ou dans une situation où les produits de corrosion ne se concentrent pas dans le milieu corrosif du fait de conditions hydrodynamiques particulières, du renouvellement du milieu corrosif ou d'un très large volume de solution par exemple. La relation d'électroneutralité (II.7) s'écrit alors plus simplement dans ce cas selon

$$c_{H^+} = c_{HCO_3^-} + 2c_{CO_3^{2-}} + c_{OH^-} \tag{II.8}$$

La prise en compte les relations (II.1), (II.3), (II.4), et (II.5) permet d'exprimer les concentrations des différentes espèces dissoutes en fonction de la concentration en proton et de la pression partielle de CO_2 selon

$$c_{HCO_3^-} = \frac{K_{a_1} \cdot c_{CO_2(diss)}}{c_{H^+}} = \frac{K_{a_1} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{c_{H^+}} \tag{II.9}$$

$$c_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a_2} \cdot c_{HCO_3^-}}{c_{H^+}} = \frac{K_{a_2} \cdot K_{a_1} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{c_{H^+}^{\ 2}} = \frac{K}{c_{H^+}^{\ 2}} \tag{II.10}$$

$$c_{OH^-} = \frac{K_e}{c_{H^+}} \tag{II.11}$$

en posant $K = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2}$ ($mol^3.cm^{-9}$)

En utilisant (II.9), (II.10) et (II.11), l'équation d'électroneutralité (II.8) se traduit par :

$$c_{H^+}^{\ 3} - (K_{a_1} H_{CO_2} P_{CO_2} + K_e) \cdot c_{H^+} - 2K = 0 \tag{II.12}$$

Le pH de la solution est alors obtenu en fonction de la pression partielle de CO_2 par résolution de l'équation (II.12). Ce pH peut également être obtenu avec une excellente approximation (moins de 1 % d'erreur en général) en considérant le fait, qu'en présence de CO_2 dissous dans une eau de condensation, les concentrations des ions hydroxyde et des ions carbonate sont négligeables devant celles des ions bicarbonate et du CO_2 dissous (cf. Fig. 2.1). La relation d'électroneutralité (II.8) s'exprime alors

$$c_{H^+} = c_{HCO_3^-} \tag{II.13}$$

et la relation (II.3) se réécrit alors selon

$$c_{H^+}{}^2 = K_{a_1} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \qquad \text{(II.14)}$$

Ce qui donne, sous forme logarithmique, l'expression du pH de la solution selon

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} - \log(H_{CO_2} \cdot P_{CO_2})) \qquad \text{(II.15)}$$

Cas d'une solution saturée en Fe^{2+} / précipitation de la sidérite

Dans le cas d'une solution saturée en ions Fe(II), la sidérite précipite. La relation d'électroneutralité s'exprime selon (II.7) et les relations (II.9), (II.10) et (II.11) continuent de s'appliquer. La concentration en ions Fe^{2+} s'exprime à partir des relations (II.6) et (II.10) en fonction de la concentration en proton et de la pression partielle de CO_2 selon

$$c_{Fe^{2+}} = \frac{K_s}{c_{CO_3^{2-}}} = \frac{K_s \cdot c_{H^+}{}^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2}} = \frac{K_s \cdot c_{H^+}{}^2}{K} \qquad \text{(II.16)}$$

A partir de (II.7), (II.9) à (II.11) et (II.16), l'équation d'ordre 4 suivante est obtenue

$$2 \cdot K_s \cdot c_{H^+}{}^4 + K \cdot c_{H^+}{}^3 - K \cdot \left(K_{a_1} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2} + K_e\right) c_{H^+} - 2 \cdot K^2 = 0 \qquad \text{(II.17)}$$

En négligeant les concentrations des ions hydroxyde et des ions carbonate, l'équation (II.17) devient plus simplement

$$2 \cdot K_s \cdot c_{H^+}{}^3 + K \cdot c_{H^+}{}^2 - K \cdot K_{a_1} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2} = 0 \qquad \text{(II.18)}$$

Le pH de la solution est alors obtenu en fonction de la pression partielle de CO_2 par résolution de l'équation (II.17) ou plus simplement et avec une très bonne approximation par résolution de l'équation (II.18).

Cas d'une solution non saturée présentant une concentration en Fe^{2+} non négligeable

Ce cas constitue un cas intermédiaire au deux cas précédemment décrits. Dans cette situation, les ions Fe^{2+} constitue des éléments caractéristiques au sens de Poirier [Boni1, Poin1]: bien qu'ils n'interviennent pas dans les équilibres thermodynamiques mis en jeu en solution (seules les relations d'équilibre (II.1) (II.3) (II.4) (II.5) sont à prendre en compte dans ce cas), ces ions interviennent dans l'expression de l'électroneutralité de la solution qui s'écrit selon (II.7).

En adoptant la même démarche que précédemment, l'équation permettant de calculer le pH en fonction de la concentration en ions Fe^{2+} dissous et la pression partielle de CO_2 est dans ce cas la suivante.

$$c_{H^+}{}^3 + 2 \cdot c_{H^+}{}^2 \cdot c_{Fe^{2+}} - \left(K_{a\,1} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2} + K_e\right) c_{H^+} - 2 \cdot K = 0 \qquad \text{(II.19)}$$

En négligeant les concentrations des ions hydroxyde et des ions carbonate, l'équation (II.19) devient plus simplement

$$c_{H^+}{}^2 + 2 \cdot c_{H^+} \cdot c_{Fe^{2+}} - K_{a1} H_{CO_2} P_{CO_2} = 0 \qquad \text{(II.20)}$$

D'un point de vue qualitatif, on retiendra que le pH obtenu dans ce cas est compris entre le pH d'une solution non saturée de concentration en Fe^{2+} négligeable et le pH plus élevé d'une solution saturée. La valeur du pH de ce type de solution augmente par ailleurs avec la concentration en Fe^{2+} de la solution (jusqu'à avoir précipitation de sidérite).

Afin de fixer les idées concernant les différents raisonnements théoriques développés plus haut, le cas d'une solution en équilibre avec une pression partielle de 1 bar de CO_2 peut-être considérée avec H_{CO_2} = 39,5 mmol.bar^{-1} ; $pKa1$ = 6,437 ; pKa_2 = 10,378 et pKs = 10,494. Le pH calculé selon l'équation (II.15) dans le cas d'une solution non saturée présentant une concentration en Fe^{2+} négligeable est alors de 3,92. Lorsque la solution est saturée et que la sidérite précipite, un pH égal à 5,29 est alors obtenu à partir de l'équation (II.18). Dans le cas d'une solution non saturée en Fe(II) mais dans laquelle la concentration des ions Fe(II) accumulés suite à la corrosion n'est plus négligeable, on obtient par exemple, à partir de l'équation (II.20), des pH de 4,24 et 5,14 pour des concentrations en Fe(II) égales à 10^{-4} M et 10^{-3} M respectivement.

Enfin, on remarquera que tous les calculs développés précédemment dans cette partie sont fondés sur l'hypothèse que la dissolution de l'acier est la seule source possible d'ions Fe(II) en solution. Dans le cas de solutions corrosives contenant initialement des ions Fe(II), un traitement différent doit être adopté [Boni1]. Les pH calculés dans ce cas sont inférieurs à ceux obtenus pour la même concentration en Fe(II) dissous lorsque la totalité des ions Fe(II) présents en solution a été produite par la corrosion de l'acier.

Conclusion de la partie II.1.2

Bien qu'assez classiques, les calculs permettant d'établir les expressions du pH d'équilibre des solutions corrosives contenant du CO_2 dissous ont été effectués de nouveau dans le cadre de cette thèse. Un tel rappel était en effet, selon nous, nécessaire à la bonne compréhension des phénomènes physico-chimique mis en jeu dans ce type de solution. Dans la partie II.4 du présent mémoire, ces calculs seront complétés en considérant la présence possible d'H_2S en solution. Certaines des expressions établies dans la présente partie nous seront utiles pour le développement du modèle présenté dans la partie VI.1 de ce manuscrit.

II.1.3 Conclusion de la partie II.1

En s'appuyant sur la littérature, une description des caractéristiques thermodynamiques des solutions corrosives contenant du CO_2 dissous a été proposée en considérant le cas simple d'une eau de condensation contenant du CO_2 et des ions Fe^{2+}. La démarche permettant de calculer le pH d'équilibre de ce type de solution a également été exposée.
Dans la présente partie, ce traitement thermodynamique a été adopté uniquement par souci de clarté et de pédagogie. Ce postulat d'équilibre est cependant fréquemment utilisé dans la littérature consacrée à la description des phénomènes se déroulant lors de la corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous [Boni1, Song2]. Nous verrons qu'un traitement cinétique de ces phénomènes est cependant possible et qu'il constitue même une approche bien plus réaliste dans le cas des milieux confinés contenant du CO_2 dissous (cf. partie VI.2). Plus généralement, même si l'hypothèse d'équilibre peut s'avérer utile et légitime dans certaines conditions (courant très faible, pH recherché dans un large volume de solution loin de la surface de l'acier qui se corrode), il convient de noter qu'elle ne se justifie a priori pas nécessairement à l'échelle locale au voisinage d'un interface traversé par un courant qui par définition se trouve hors équilibre (comme la surface d'un acier qui se corrode par exemple).

II.2. Corrosion uniforme des aciers en milieu aqueux contenant du CO_2 dissous

Bien que le problème de la corrosion des aciers en milieux aqueux contenant du CO_2 dissous ait donné lieu à de nombreuses études depuis 1940 [Kerm1, Schmi1-2, DeWa1, Matt5], la nature des mécanismes impliqués dans ce type de corrosion demeure encore sujette à controverses. Les études publiées montrent néanmoins que la compréhension de ces mécanismes nécessite une approche globale qui prenne simultanément en compte :

- les réactions impliquées dans l'équilibre carbonique (cf. partie II.1) ;
- les réactions électrochimiques se déroulant effectivement à l'interface ;
- la nature réelle de cette interface (rôle des films de corrosion).

Partant de ce constat, nous ferons tout d'abord état dans la présente partie des études relatives aux réactions cathodiques et aux réactions anodiques intervenant lors de la corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous. Ensuite, le rôle des dépôts solides susceptibles de se former durant la corrosion des aciers sera discuté. Enfin, une brève revue des différents modèles proposés dans la littérature pour décrire la corrosion uniforme des aciers en présence de CO_2 dissous sera proposée.

Les résultats établis dans des conditions expérimentales éloignées de celles régnant dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles (pH > 8, présence d'oxygène, ou aciers fortement alliés) ne seront pas traités sauf mention explicitement contraire dans le texte. Les problèmes de corrosion localisée, rarement rencontrés dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles, sortent également du cadre de notre étude et ne seront pas non plus abordés dans la présente partie.

On notera enfin que l'influence de la présence de traces d'H_2S sur les phénomènes de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous sera quant à elle traitée séparément dans l'annexe A.1 du présent mémoire.

II.2.1. Processus cathodiques à la surface des aciers en présence de CO_2

La nature des processus cathodiques se déroulant durant la corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous demeure extrêmement controversée. Il apparaît cependant clairement que la présence de CO_2 dissous contribue à accélérer le dégagement cathodique de H_2 sur acier. Il est en effet systématiquement rapporté que le courant associé à ce dégagement gazeux est plus élevé dans une solution contenant du CO_2 dissous que dans une solution d'acide fort de même pH [Gray1, DeWa1, Nesi1-2]. De nombreux mécanismes ont été proposés afin d'expliquer cette contribution cathodique du CO_2 dissous [DeWa1, Schm1, Lint1]. Après un bref rappel des réactions cathodiques se produisant à la surface des aciers en solution aqueuse acide et désaérée (II.2.1.a), ces mécanismes seront exposés dans la partie II.2.1.b.

II.2.1.a. Réactions liées aux caractères aqueux et acide des solutions

La réduction du proton

En présence de CO_2 dissous, la réaction de réduction du proton H^+ se produit toujours à la surface des aciers qui se corrodent [Schm1, Nesi1-2, DeWa1].

$$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{(II.VIII)}$$

D'un point de vue cinétique, la densité de courant i_{H^+} (A.cm^{-2}) associée à cette réaction est fréquemment exprimée à l'aide d'expressions du type Tafel [Bard1] telles que

$$i_{H^+} = F \cdot k \cdot c_{H^+}{}^{\alpha} \cdot \exp\left(-\frac{E}{b}\right) \qquad \text{(II.21)}$$

avec, F la constante de Faraday (96500 C), α (sans dimension) l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en proton, k (mol$^{1-\alpha}$.cm$^{3\alpha-2}$.s^{-1}) la constante de vitesse de la réaction, c_{H^+} (mol.cm^{-3}) la concentration en proton à l'interface électrode / électrolyte, b (V) la pente de Tafel cathodique associée à la réaction et E (V) le potentiel de l'électrode.

La valeur de b généralement rapportée dans la littérature à température ambiante est de 120 mV [Boc1]. L'ordre de réaction α par rapport au proton est égal 0,5 selon Bockris et coll.

[Bock1] et Nesic et coll. [Nesi2-5]. La valeur de la constante *k* dépend de l'acier considéré ainsi que de l'électrode de référence utilisée pour la mesure du potentiel de l'électrode.
Du fait de sa dépendance à la concentration interfaciale des protons, le courant associé à la réaction (II.VIII) est contrôlé de façon mixte par la cinétique et le transport de matière.

La réduction de l'eau

Généralement faiblement acides, les solutions contenant du CO_2 dissous peuvent présenter des valeurs de pH relativement élevées (pH = 4 ou plus ; cf. partie II.1). Dans ces solutions, le courant cathodique (II.22) lié à la réduction de l'eau (II.IX) n'est donc pas nécessairement négligeable devant le courant de réduction des protons (II.21).

$$2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^- + H_2 \qquad \text{(II.IX)}$$

Contrairement à la réaction de réduction du proton (II.VIII), la réduction de l'eau n'est pas contrôlée par le transport de matière. En reprenant le formalisme utilisé précédemment dans le cas de la réaction (II.VIII), la densité de courant i_{H_2O} (A.cm^{-2}) associée à cette réaction peut s'exprimer également selon une loi de type Tafel

$$i_{H_2O} = F \cdot k' \cdot \exp\left(-\frac{E}{b}\right) \qquad \text{(II.22)}$$

avec *k'* (mol.cm^{-2}.s^{-1}) la constante de vitesse de la réaction

La valeur de *b* généralement rapportée pour cette réaction [Bock1] est identique à celle rapportée pour la réaction (II.VIII) (120 mV à température ambiante). Tout comme dans le cas de la réaction (II.VIII), la valeur de la constante *k'* dépend de l'acier considéré et de l'électrode de référence utilisée. Le valeurs relatives des courants i_{H^+} (II.21) et i_{H_2O} (II.22) dépendent à la fois du pH et du potentiel de l'acier.

II.2.1.b. Implication des espèces carbonées dans les processus cathodiques

Il est systématiquement rapporté que le courant de dégagement cathodique de H_2 sur les aciers est plus élevé dans une solution contenant du CO_2 dissous que dans une solution d'acide fort de même pH [Gray1, DeWa1, Nesi1-2]. De nombreux mécanismes ont été proposés afin d'expliquer cette contribution cathodique du CO_2 dissous. Ces mécanismes sont de nature variée. Bien que la plupart d'entre eux fassent intervenir la déprotonation directe d'une espèce carbonée, la possibilité d'un simple « effet tampon » induit par la présence de CO_2 a également été suggérée par certains auteurs. Une revue de ces différents mécanismes est proposée ci-dessous.

Mécanismes E (Electrochimique) impliquant la réaction d'une espèce carbonée à l'électrode

Ce type de mécanisme a été proposé pour la première fois par De Waard et Milliams en 1975 [DeWa1]. En se basant sur des mesures de vitesses de corrosion effectuées dans une solution saturée en CO_2 (pH = 4), ces auteurs ont considéré que seule l'existence d'une réaction cathodique supplémentaire à la réduction du proton permettait d'interpréter quantitativement les caractéristiques i_{corr}-P_{CO2} observées expérimentalement. Le mécanisme proposé par ces auteurs est

$$H_2CO_{3ads} + e^- \rightarrow H_{ads} + HCO_3^-{}_{ads} \quad \text{étape E cinétiquement limitante} \qquad \text{(II.X)}$$

$$HCO_3^-{}_{ads} + H^+ \Leftrightarrow H_2CO_{3ads} \qquad \text{(II.XI)}$$

$$2\ H_{ads} \rightarrow H_2 \qquad \text{(II.XII)}$$

En se basant sur leurs travaux dans une solution contenant des bicarbonates et du CO_2 (à pH égal à 5), Ogundele et White [Ogun1] ont proposé le mécanisme (II.XIII) (II.XIV) alternatif à celui de De Waard et coll. [DeWa1] :

$$HCO_3^- + e^- \rightarrow H_{ads} + CO_3^{2-} \quad \text{étape E cinétiquement limitante} \qquad \text{(II.XIII)}$$

$$HCO_3^- + H_{ads} + e^- \Leftrightarrow H_2 + CO_3^{2-} \qquad \text{(II.XIV)}$$

Selon ces auteurs, l'acide carbonique ne réagit donc pas directement à l'électrode. Le courant cathodique global est limité, d'après eux, par la diffusion des bicarbonates en solution.

On notera que le point commun entre les travaux décrits dans le présent paragraphe est qu'ils ont été conduits dans des conditions hydrodynamiques non contrôlées. Cette lacune rend donc l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus par ces auteurs assez discutable [DeWa1, Ogun1].

Mécanismes EC (Electrochimique-Chimique) impliquant la réaction d'une espèce carbonée à l'électrode

Dans une solution saturée en CO_2 sous 1 bar, Wieckowski et coll. [Wiek1] considèrent que les molécules d'acide carbonique et les ions bicarbonates peuvent tous deux se réduire à la surface du fer « nu » (en l'absence de produit de corrosion). En se basant sur des mesures non stationnaires (voltampérométrie cyclique), le mécanisme qu'ils proposent pour ces réactions est de type catalytique EC :

$$H_2CO_3 + e^- \rightarrow H_{ads} + HCO_3^- \quad \text{(II.XV)}$$

$$HCO_3^- + e^- \rightarrow H_{ads} + CO_3^{2-} \quad \text{(II.XVI)}$$

$$B + H_2O \rightarrow A + OH^- \quad \text{(II.XVII)}$$

$$2\ H_{ads} \rightarrow H_2 \quad \text{(II.XVIII)}$$

où A est soit H_2CO_3 soit HCO_3^- et B est soit HCO_3^- soit CO_3^{2-}

Wieckowski et coll. [Wiek2] ont également utilisé du CO_2 marqué à l'aide de carbone 14 afin de caractériser une éventuelle adsorption des espèces carbonées réactives (H_2CO_3 ; HCO_3^-) à la surface du fer. Leurs résultats montrent qu'en l'absence de produits de corrosion à la surface de l'électrode, aucune adsorption significative d'espèces carbonées n'est détectable à l'interface. Au contraire, lorsqu'un film de corrosion est présent, une adsorption d'espèces carbonées qui dépend du potentiel appliqué à l'électrode est mise en évidence. Les auteurs concluent donc à la validité de leur mécanisme ((II.XV) à (II.XVIII)) sur fer « nu ». En présence d'un film de corrosion, leurs résultats valident en revanche, selon eux, le mécanisme de De Waard et coll. [DeWa1].

Mécanismes CE (Chimique-Electrochimique) impliquant la réaction d'une espèce carbonée à l'électrode

Les premiers à avoir interprété leurs résultats sur acier en présence de CO_2 dissous par le biais de ce type de mécanisme sont Schmitt et Rothmann [Schm1] en 1977. Contrairement aux travaux présentés dans les paragraphes précédents [DeWa1, Ogun1, Wiek1-2], ces auteurs ont réalisé des mesures stationnaires dans des conditions hydrodynamiques bien contrôlées à l'aide d'une Electrode à Disque Tournant (EDT). Selon eux, le CO_2 dissous contribue principalement au courant cathodique observé sur acier via le mécanisme :

$$CO_{2(diss)} \rightarrow CO_{2(ads)} \qquad \text{(II.XIX)}$$

$$CO_{2(ads)} + H_2O \rightarrow H_2CO_{3(ads)} \quad \text{étape C cinétiquement limitante} \qquad \text{(II.XX)}$$

$$H_2CO_{3(ads)} + e^- \rightarrow H_{(ads)} + HCO_3^-{}_{(ads)} \qquad \text{(II.XXI)}$$

$$2\ H_{(ads)} \rightarrow H_2 \qquad \text{(II.XXII)}$$

Plus récemment, Gray et coll. [Gray1] puis Nesic et coll. [Nesi1] ont proposé un mécanisme CE très similaire à celui de Schmitt et Rothmann [Schm1-2]. Cependant, selon ces auteurs, le CO_2 dissous ne s'adsorberait pas à l'électrode et s'hydraterait en phase homogène selon (II.VI), le mécanisme qu'ils retiennent pour expliquer la contribution cathodique du CO_2 dissous est donc :

$$CO_{2(diss)} + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad \text{étape C cinétiquement limitante} \qquad \text{(II.VI)}$$

$$H_2CO_3 + e^- \rightarrow H_{(ads)} + HCO_3^-{}_{(ads)} \qquad \text{(II.XXI)}$$

$$2\ H_{(ads)} \rightarrow H_2 \qquad \text{(II.XXII)}$$

On notera cependant que l'interprétation qui est faite dans la littérature du mécanisme de Schmitt et Rothman [Schm1] est assez confuse. Ainsi, la plupart des auteurs [Nesi1, Gray1, Lint1] entende l'étape (II.XXI) comme une déprotonation directe de l'acide carbonique tandis que Bonis [Boni] l'interprète comme la combinaison de (II.XXI') et (II.XXI").

$$H_2CO_{3(ads)} \rightarrow H^+_{(ads)} + HCO_3^-{}_{(ads)} \qquad \text{(II.XXI')}$$

$$H^+_{(ads)} + e^- \rightarrow H_{(ads)} \qquad \text{(II.XXI")}$$

Mécanismes CE n'impliquant pas la réaction d'une espèce carbonée à l'électrode : Effet tampon

En présence de CO_2, les protons libres consommés à la surface de l'acier par la réaction cathodique (II.VIII) sont susceptibles d'être renouvelés en volume, tout au moins partiellement, par le biais des réactions de dissociation acide du CO_2 dissous ((II.II) et (II.III)). Ce caractère tampon singularise fortement les solutions contenant du CO_2 dissous des solutions d'acide fort. Cet effet tampon expliquerait complètement selon quelques auteurs [Lint1, Schw1] l'augmentation du courant cathodique observée dans une solution contenant du CO_2 dissous, comparativement à une solution d'acide fort de même pH. Le CO_2 dissous constituerait ainsi, du fait de sa capacité à se dissocier selon (II.II) et (II.III), une sorte de réservoir volumique supplémentaire de protons disponibles au voisinage de l'acier pour la réaction cathodique classique de réduction du proton. En présence de CO_2 dissous, la prise en compte d'hypothétiques réactions cathodiques impliquant des espèces carbonées (en plus des réactions (II.VIII) et (X.IX) existantes) n'aurait donc pas lieu d'être selon ces auteurs. Le mécanisme retenu pour résumer cette contribution cathodique du CO_2 dissous est le suivant

$$H_2O + CO_{2(aq)} \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \qquad \text{(II.II)}$$

$$HCO_3^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \qquad \text{(II.III)}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{(II.VIII)}$$

D'une façon indirecte, Linter et Burstein [Lint1] ont prouvé expérimentalement l'influence que pouvait avoir l'effet tampon décrit ci-dessus sur les courants cathodiques mesurés sur les aciers lors de la réaction de dégagement de dihydrogène. En présence d'un tampon phtalate (pH égal à 4), ces auteurs ont en effet montré que les courants cathodiques mesurés dans une solution désaérée étaient identiques que du CO_2 soit présent ou non dans l'électrolyte. Ces auteurs ont également prouvé que le courant limite de réduction détecté en l'absence de CO_2 sur acier dépendait à pH constant de la concentration en tampon. Linter et Burstein ont donc conclu de manière assez tranchée de leur travaux que le caractère tampon des solutions contenant du CO_2 dissous expliquait pleinement l'importance des courants cathodiques

mesurés sur les aciers dans ce type de milieu aqueux en comparaison de ceux mesurés dans des solutions d'acide fort de même pH. Nous noterons cependant pour notre part que, bien qu'a priori pertinentes, les analyses livrées par ces auteurs demeurent essentiellement de nature qualitative.

Tout en étant plus nuancé sur le rôle joué par le caractère tampon des solutions contenant du CO_2, Crolet [Crol5] rappelle pour sa part que la réduction directe d'espèces carbonatées à l'électrode est équivalente en terme de bilan de matière à la génération « sur place » de protons avant réduction. Cette relation d'équivalence entre les deux types de mécanismes proposés (« effet tampon » et réaction directe d'espèces carbonées à l'interface) n'est évidemment plus vérifiée du point de vue du transport de matière.

Enfin, plus quantitativement mais dans un autre contexte (solution aérée ne contenant pas de CO_2, électrode d'or), nous remarquerons que Deslouis et coll. [Desl1] ont mis expérimentalement en évidence l'influence de l'effet tampon induit par la présence d'ions bicarbonate en solution sur la valeur des pH interfaciaux atteints lors de la réduction de l'oxygène dissous.

Conclusion II.2.1

Tout comme dans n'importe quelle solution acide, les réactions de réduction du proton et de réduction de l'eau interviennent toutes deux à la surface des aciers qui se corrodent en solution aqueuse désaérée contenant du CO_2 dissous. Le CO_2 dissous intervient cependant également dans le mécanisme du dégagement cathodique d'hydrogène sur acier car le courant cathodique mesuré en présence de CO_2 dissous est supérieur à celui mesuré dans une solution d'acide fort de même pH. La nature de cette contribution reste néanmoins très discutée. Selon certains auteurs, celle-ci est directe et consiste en une déprotonation électrochimique d'espèces dissoutes dérivées du CO_2 (H_2CO_3 ou HCO_3^-). Pour d'autres auteurs, cette contribution s'effectuerait uniquement par le biais de l'effet tampon induit par la présence de CO_2 en solution. La simple analyse de la littérature ne permet donc pas de faire un choix clair parmi les différents mécanismes proposés. Dans la perspective de la réalisation d'un modèle de corrosion (cf. partie VI.2), un tel choix est cependant nécessaire. Une étude de la nature des processus cathodiques intervenant sur les aciers en présence de CO_2 dissous a donc été menée dans le cadre de cette thèse. Les résultats de cette étude sont présentés dans la partie VI.1 de ce mémoire.

II.2.2. Dissolution anodique du fer en présence de CO_2

II.2.2.a. Dissolution du fer en milieu acide (aucun rôle du CO_2 dans le processus)

Les milieux aqueux contenant du CO_2 sont généralement relativement acides (cf. II.1). Dans ce contexte, la plupart des auteurs [Boni1, Gray1, DeWa1] considèrent que la cinétique de dissolution du fer en présence de CO_2 est identique à celle observée en son absence en milieu acide. Cette position est notamment adoptée par Gray et coll. [Gray1] car ces auteurs ne constatent pas d'influence significative de la pression partielle de CO_2 sur les courbes de polarisation anodique qu'ils mesurent sur acier en présence de ce gaz dissous.

Ainsi, le mécanisme le plus utilisé dans les modèles pour décrire la dissolution anodique du fer en présence de CO_2 dissous [DeWa1, Gray1] est sans conteste celui de Bockris et coll. [Bock1]. Ce mécanisme proposé en 1961 sur la base de mesures de courbes de polarisation pour décrire la dissolution du fer en milieu acide est le suivant :

$$Fe + OH^- \Leftrightarrow (FeOH)_{ad} + e^- \quad \text{pseudo équilibre (rapide)} \qquad \text{(II.XXIV)}$$

$$(FeOH)_{ad} \rightarrow (FeOH)^+_{sol} + e^- \quad \text{étape cinétiquement limitante} \qquad \text{(II.XXV)}$$

On notera néanmoins que des travaux plus récents fondés sur l'utilisation de la technique de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) [Gabi1, MacD1] menés par Keddam et coll. [Kedd1-2] ont remis partiellement en cause les interprétations de Bockris et coll. [Bock1]. En effet, dans la zone de dissolution active du fer, Keddam et coll. [Kedd1-2] ont montré que la première étape réactionnelle (II.XXIV) proposée par Bockris et coll. était en fait non réversible. Par ailleurs, selon Keddam et coll., le mécanisme de dissolution du fer en milieu acide se complexifie dans la zone pré-passive (cf. Fig. 2.2) puisque deux chemins réactionnels parallèles à l'étape (II.XXV) peuvent être mis en évidence. D'un point de vue cinétique, au voisinage du potentiel de corrosion du fer, les différences entre les mécanismes de Keddam et coll. et de Bockris et coll. sont cependant faibles. Nous noterons que d'autres mécanismes de dissolution du fer en milieu acide ont également été proposés par le passé notamment par Heusler [Heus1]. Ces mécanismes ne sont cependant guère utilisés dans les travaux récents qui traitent de la dissolution anodique du fer en milieu acide.

Plus récemment, Mattos et coll. [Matt4] ont également mis en évidence à l'aide de mesures d'impédance électrochimique le rôle des anions présents en solution sur le mécanisme de dissolution anodique du fer en milieu acide. Ces mêmes auteurs [Matt1-3] ont aussi réalisé

des mesures d'impédance sur des aciers en présence de CO_2 dissous dans différentes conditions expérimentales (acier au chrome à température ambiante [Matt3] et à température élevée [Matt2], acier faiblement allié en présence d'inhibiteurs de corrosion [Matt1]). Bien que ces auteurs restent prudents sur l'interprétation de leurs résultats en termes de mécanisme réactionnel, nous noterons que les diagrammes d'impédance qu'ils ont obtenus au potentiel de corrosion sur acier faiblement allié [Matt1] semblent relativement similaires à ceux obtenus dans le cas de la dissolution du fer en milieu acide ne contenant pas CO_2 [Kedd1-2].

II.2.3.b. Action des espèces carbonées sur la dissolution anodique du fer

La courbe de polarisation anodique typiquement obtenue dans le cas du fer ou d'un acier faiblement allié en milieu acide désaéré est représentée schématiquement sur la figure 2.2 ci-dessous.

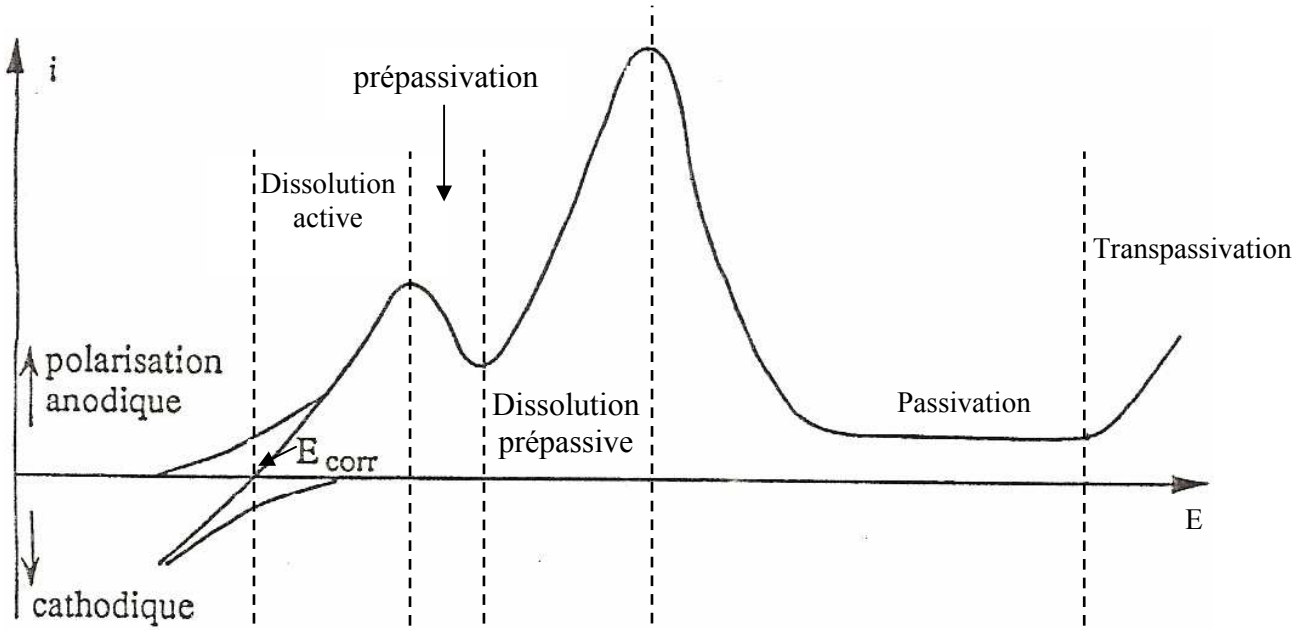


Fig. 2.2 : Courbe de polarisation typique du fer en milieu acide désaéré

Selon certains travaux [Nesi2-4, Lint1], la présence d'espèces carbonées en solution serait susceptible d'accélérer la dissolution anodique du fer dans la zone active ou la zone prépassive. Ces travaux sont décrits brièvement ci-dessous.

Influence de la présence de CO_2 dans la zone de dissolution active du fer

Nesic et coll. [Nesi2-4] ont constaté une influence de la présence de CO_2 dissous sur la cinétique de dissolution anodique du fer dans la zone active.

Une expression empirique (II.23) de la densité de courant de dissolution anodique du fer i_a ($A.cm^{-2}$) en présence de CO_2 dissous a ainsi été établie par ces auteurs [Nes4]. Cette expression qui dépend du pH, de la pression partielle de CO_2 et du potentiel de l'électrode est la suivante :

$$i_a = k \cdot \left[OH^-\right]^{\beta} \cdot P_{CO_2}{}^{\gamma} \cdot \exp\left(\frac{E}{b''}\right) \qquad \text{(II.23)}$$

avec k ($A.\ mol^{-\beta}.cm^{3\beta-2}.bar^{-\gamma}$) la constante de vitesse de la réaction, β et γ (sans dimension) les ordres de réaction respectivement par rapport à OH^- et CO_2, b'' (V) la pente de Tafel cathodique associée à la réaction et E (V) le potentiel de l'électrode.

Afin d'interpréter leurs résultats, Nesic et coll. [Nesi4] ont également proposé différents mécanismes de dissolution anodique. Selon ces auteurs, le mécanisme de dissolution du fer en présence de CO_2 dissous varie en effet en fonction des conditions expérimentales (pH et P_{CO_2}).

Deux critiques importantes peuvent cependant être émises à l'encontre des conclusions formulées par Nesic et coll. Tout d'abord, d'un point de vue général, la détermination d'un mécanisme réactionnel pouvant compter jusqu'à six étapes élémentaires à partir du simple tracé de courbes courant tension peut apparaître comme une performance quelque peu surprenante de la part de ces auteurs. En effet, comme le rappelle Keddam [Kedd5], les courbes stationnaires ne permettent d'accéder qu'à la vitesse du plus lent des processus intervenant dans une réaction et certainement pas au mécanisme complet.

Par ailleurs, le CO_2 étant susceptible de jouer sur les pH locaux au voisinage de l'électrode (cf. II.2.1.b et VI.1), il paraît difficile de séparer l'influence du pH de l'influence de la pression partielle de CO_2 en s'affranchissant d'une étude à l'échelle locale. C'est pourtant à partir de mesures de pH réalisées « loin » de l'interface que Nesic et coll. [Nesi2-4] ont bâti les raisonnements sur lesquels se fondent leurs modèles réactionnels.

Influence de la présence de CO_2 dans la zone pré-passive

Selon Linter et coll. [Lint1], la présence de CO_2 n'influe pas sur la dissolution « active » des aciers faiblement alliés. En revanche, au-delà d'un potentiel de pseudo-passivité qu'ils attribuent à la formation d'un film d'hydroxyde ferreux, la présence de CO_2 augmente la vitesse de dissolution du métal. Ce phénomène est attribué à la formation du complexe soluble $Fe(CO_3)_2^{2-}$. Le mécanisme proposé est le suivant :

$$Fe(OH)_2 + CO_2 \rightarrow FeCO_3 + H_2O \quad \text{(II.XXVI)}$$

$$Fe(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3 + 2\ H_2O \quad \text{(II.XXVII)}$$

$$Fe(OH)_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow FeCO_3 + 2\ H_2O \quad \text{(II.XXVIII)}$$

$$FeCO_3 + HCO_3^- \rightarrow Fe(CO_3)_2^{2-} + H^+ \quad \text{(II.XXIX)}$$

A titre informatif, on notera qu'en milieu basique ce type de mécanisme a également été proposé pour expliquer le comportement anodique du fer en présence de CO_2 [Davi1, Cast1].

Conclusion II.2.2

Bien que beaucoup moins controversés que les mécanismes cathodiques, il apparaît que les mécanismes de dissolution anodique intervenant lors des phénomènes de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous demeurent finalement assez peu étudiés d'un point de vue fondamental. Il semble cependant relativement bien admis qu'assimiler ces mécanismes à ceux, mieux connus, de la dissolution anodique du fer en milieu acide constitue une hypothèse raisonnablement en accord avec l'expérience. Même si l'étude précise du mécanisme de la dissolution anodique des aciers en présence de CO_2 dissous n'était pas l'objet de cette thèse, nous verrons que certains des résultats obtenus au cours de ce travail (mesures d'impédance présentées dans le chapitre V) tendent également à nous orienter vers l'adoption d'une telle hypothèse.

II.2.3. Produits de corrosion en présence de CO_2

La plupart des modèles existants ne parviennent pas à décrire de façon réaliste les phénomènes de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous [Cro1, John1, VanH1] (voir également partie II.2.4). Cette situation, qui aboutit à une surestimation fréquente des vitesses de corrosion, est souvent imputée à une mauvaise prise en compte du rôle des dépôts de

corrosion [VanH1, Crol1-6]. Ce rôle est pourtant primordial selon Crolet [Crol1-6] pour qui c'est principalement la nature de ces dépôts qui détermine la vitesse de corrosion de l'acier sous-jacent dans bon nombre de cas pratiques.
Dans les milieux aqueux contenant du CO_2 dissous, les principaux constituants des films de corrosion présents à la surface des aciers sont la sidérite ($FeCO_3$) et la cémentite (Fe_3C) [Crol1-6]. La description de ces dépôts et de leurs impacts sur les phénomènes de corrosion est l'objet de la présente partie.

Le cas des rouilles vertes carbonatées [Legr1-2] ne sera pas traité car aucune des études disponibles n'a pu établir l'existence d'une influence de ces composés intermédiaires sur les propriétés de protection des dépôts de corrosion.

II.2.3.a. La sidérite

Comme discuté précédemment dans la partie II.1.1., la sidérite est susceptible de précipiter dans une solution corrosive contenant du CO_2 dissous selon

$$Fe^{2+} + {CO_3}^{2-} \Leftrightarrow FeCO_3 \qquad \text{(II.V)}$$

Si la réaction (II.V) peut se dérouler dans tout le volume de la solution, elle a lieu en réalité préférentiellement à la surface de l'acier qui se corrode, du fait de l'élévation locale du pH et de la concentration en Fe(II) dissous au voisinage de cette surface [Nesi12]. La cinétique de cette réaction est souvent supposée contrôlée par la précipitation du solide et non par sa nucléation [Nesi6]. Quoiqu'il en soit, la cinétique globale de cette réaction est lente [John1, VanH1]. De ce fait, de larges écarts à l'équilibre de précipitation peuvent être observés durant la corrosion des aciers en présence de CO_2. Afin de quantifier cet écart, il est commode de définir des niveaux de sursaturation tels que S [John1, Vanh1] ou S_{Fe} (sans dimension) selon

$$S = \frac{c_{Fe^{2+}} \cdot c_{CO_3^{2-}}}{K_s} \qquad \text{(II.24)}$$

$$SF_{Fe} = \frac{c_{Fe^{2+}}}{[c_{Fe^{2+}}]_{eq}} \qquad \text{(II.25)}$$

où $[c_{Fe^{2+}}]_{eq}$ est la concentration en Fe(II) dissous à l'équilibre thermodynamique et K_s ($mol^2.cm^{-6}$) est la constante d'équilibre associée à la réaction de précipitation de la sidérite.

Les niveaux de sursaturation atteints durant la corrosion des aciers en présence de CO_2 dépendent de la température et du taux de confinement (rapport V/S) du milieu d'étude [Dugs1, Kins1]. A titre d'exemple, dans un milieu faiblement confiné (V/S = 4 $mL.cm^{-2}$), Dugstad et coll. [Dugs1] ont mesuré dans de l'eau pure placée sous 1 bar de CO_2 des niveaux de sursaturation S (Eq. (II.24)) variant entre 5 et 10 selon la température.
Johnson et Tomson [John1] ont proposé un modèle empirique permettant d'exprimer la vitesse de précipitation de la sidérite v_{prec} ($mol.cm^{-3}.s^{-1}$) en fonction du niveau de sursaturation. En confondant activités et concentrations, cette relation s'exprime selon

$$v_{prec} = \frac{\partial c_{Fe^{2+}\,prec}}{\partial t} = k_r \cdot \frac{A}{V} \cdot K_s \cdot (S^{0.5} - 1)^2 \qquad \text{(II.26)}$$

avec k_r ($mol.s^{-1}.cm^{-2}$) une constante cinétique qui dépend de la température, A (cm^2) la surface de précipitation et V (cm^3) le volume d'électrolyte.

D'après Van Hunnik et coll. [VanH1], le modèle de Johnson et Tomson (II.26) n'est cependant pas en accord de façon satisfaisante avec les résultats expérimentaux lorsque les niveaux de sursaturation sont supérieurs à 2. Ces auteurs ont proposé comme alternative à la formule de Johnson et Tomson l'expression empirique suivante

$$\frac{\partial c_{Fe^{2+}\,prec}}{\partial t} = k_r \cdot \frac{A}{V} \cdot K_s \cdot (S-1) \cdot (1 - S^{-1}) \qquad \text{(II.27)}$$

II.2.3.b. La cémentite

La cémentite (Fe_3C) n'est pas un produit de corrosion au sens strict puisqu'elle est un constituant de base de l'acier et n'est produite par aucune des réactions intervenant lors des phénomènes de corrosion. Cependant, ce composé est souvent observé dans les films de corrosion obtenus en milieu CO_2 [Crol4-6]. En effet, lors de la dissolution anodique de la ferrite, un réseau de cémentite non dissous peut subsister à la surface des aciers. Les caractéristiques de ce réseau résiduel de cémentite vont donc largement dépendre de la microstructure de l'acier concerné. Pour bon nombre d'auteurs, la présence de ce conducteur

électronique dans les films de corrosion est susceptible d'influencer sensiblement la protectivité de ces derniers (cf. II.2.3.d).

II.2.3.c. Caractère protecteur des dépôts de sidérite

Les dépôts de sidérite (isolants électroniques) sont souvent qualifiés de protecteurs vis-à-vis de la corrosion [Nesi6, Vide1-2, VanH1]. Cet effet protecteur serait lié à la fois au blocage partiel de la surface métallique par les dépôts et à l'inhibition du transport de matière induit par la présence de ces films [Nesi6, Bai1, Crol3]. Il est néanmoins fréquemment rapporté que la protectivité des films de sidérite peut être extrêmement variable selon les caractéristiques physiques des dépôts (épaisseur, ténacité, porosité, adhérence…) [Crol3]. L'objectif de la présente partie est de détailler les principaux facteurs susceptibles d'influer sur la protectivité des dépôts de sidérite qui se forment durant la corrosion des aciers en présence de CO_2.

Hydrodynamique

L'hydrodynamique joue un rôle sur la morphologie et la protectivité des dépôts de sidérite. Ainsi, la vitesse de corrosion sous dépôt de sidérite augmente généralement avec la vitesse d'écoulement au voisinage de l'électrode [Vide1, Lope1]. Par ailleurs, Heuer et Stubbins [Heue1] ont également observé que la rugosité des dépôts augmentait cette vitesse. Compte tenu du contexte de notre étude (corrosion en milieu confiné et stagnant), l'influence des écoulements convectifs sur la morphologie des dépôts de corrosion ne sera pas développée plus en détail dans le présent rapport. Nous retiendrons simplement qu'un milieu stagnant et confiné semble favorable à la formation de dépôts protecteurs.

Microstructure de l'acier

Lopez et coll. [Lope1-2] ont démontré que la microstructure des aciers influençait sensiblement la morphologie, la porosité et l'homogénéité des films de sidérite formés durant les phénomènes de corrosion. Ces auteurs rapportent notamment que la présence de cémentite non dissoute peut renforcer le dépôt et lui procurer une meilleure adhérence. Selon Palacios et Shadley [Pala1], la présence d'un réseau de cémentite non dissous favoriserait effectivement le développement de zones de stagnation propices à la précipitation de sidérite.

Température et temps de croissance des dépôts :

Crolet et coll. [Crol3] ont montré qu'après avoir été formé dans des conditions propices (pH, sursaturation, et température élevés), un dépôt protecteur pouvait subsister dans une solution dans laquelle il ne se serait pas formé spontanément. Selon ces auteurs, cette stabilité des dépôts de sidérite dans des milieux défavorables (pH et sursaturation faibles) dépend des conditions dans lesquelles ces dépôts ont été initialement formés et en particulier de la durée de croissance de ces derniers.

Heuer et Stubbins [Heue1] démontrent quant à eux que la stabilité à l'air de la sidérite peut être accrue de façon extrêmement significative en chauffant simplement ce précipité dans l'eau (48 h à 75°C dans leur cas). Ces auteurs suggèrent également que la stabilité chimique (et donc la protectivité) des films de corrosion qui se développent à la surface des aciers s'accroît lorsque les durées d'immersion s'allongent et que la température augmente. Cette hypothèse semble avoir été validée par la suite par Wu et coll. [Wu1] qui ont caractérisé (DRX, XPS, EDS) un dépôt de corrosion formé sur un acier N 80 immergé dans une eau calcaire (80 °C ; P_{CO_2} = 0,5 bars). Ces auteurs ont effectivement déduit de la comparaison de leurs résultats (72 h d'immersion) à ceux de Heuer et Stubbins (6 h d'immersion) que la stabilité chimique des films de corrosion augmentait avec le temps d'immersion.

II.2.3.d. Dépôts mixte sidérite-cémentite

En présence de CO_2 dissous, les vitesses de corrosion des aciers diminuent souvent en fonction du temps d'immersion. Cette diminution est généralement expliquée par la croissance d'un dépôt de sidérite protecteur à la surface des aciers (cf. II.2.3.c.). Néanmoins, dans certains cas, après une phase initiale de décroissance, une augmentation de la vitesse de corrosion au cours du temps est constatée [Mora1]. La vitesse de corrosion mesurée augmente même parfois jusqu'à atteindre finalement des valeurs supérieures à celles observées sur fer nu [Mora1, Kins1].

Ce type de comportement fut notamment observé par Mora-Mendoza et Turgoose [Mora1] sur un acier doux (P_{CO2} = 1 bar ; pH = 3,8). Selon eux, pour des temps d'immersion courts, c'est la croissance d'un film de sidérite protecteur qui gouverne principalement l'évolution de la vitesse de corrosion. Lorsque les temps d'immersion s'allongent, l'accumulation de cémentite non dissoute (observée au MEB) devient déterminante. L'interprétation proposée par ces auteurs est que la présence de cémentite augmente la surface active disponible pour la

réaction cathodique et entraîne par voie de conséquence un effet galvanique. Pour ces auteurs, il y a donc compétition entre l'effet protecteur de la sidérite et l'effet aggravant de la cémentite au sein des films de corrosion.

Le rôle important de la cémentite vis-à-vis de la protectivité des dépôts de corrosion avait auparavant été largement souligné par Crolet [Crol3-6]. D'un point de vue expérimental, Crolet a mis en évidence l'existence d'une corrélation entre la morphologie des dépôts et le caractère protecteur des films. Selon lui, les dépôts non protecteurs se caractérisent par la présence d'un réseau de cémentite exempt de sidérite au contact de l'acier. Les dépôts protecteurs se composent quant à eux d'une couche de sidérite compacte ou d'une couche de cémentite remplie de sidérite au contact de l'acier [Crol5]. L'explication que l'auteur apporte à ce constat est que la présence de cémentite non dissoute à la surface d'un acier entraîne un phénomène de couplage galvanique associé à une acidification interne des dépôts de corrosion [Crol6].

Enfin, certaines études semblent indiquer que la température joue également un rôle très important sur la protectivité des films de corrosion contenant de la sidérite et de la cémentite [Kins1, Wu2]. Ainsi, à 30°C, sur un acier doux immergé dans une solution de NaCl contenant du CO_2, Kinsella et coll. [Kins1] observent une évolution temporelle de la vitesse de corrosion analogue à celle décrite par Mora-Mendoza et Turgoose [Mora1] (i_{corr} diminue aux temps courts puis augmente lorsque le temps d'immersion s'accroît). En revanche, lorsque la température du milieu est portée à 70° C sur la même durée d'expérience, la vitesse de corrosion mesurée décroît continuellement.

Conclusion de la partie II.2.3

Il apparaît finalement que le rôle des dépôts de corrosion se développant à la surface des aciers peut être déterminant vis-à-vis des vitesses de corrosion de ces derniers en présence de CO_2 dissous. Nous verrons dans le chapitre V du présent manuscrit que les résultats que nous avons obtenus en milieu confiné contenant du CO_2 dissous constituent une illustration supplémentaire de ce constat dressé dans la littérature.

II.2.4. Prévision des vitesses de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous

La majorité des études concernant la corrosion en présence de CO_2 ont été menées à l'initiative de l'industrie pétrolière [Kerm1, EFC1]. Afin de dimensionner au plus juste les installations, ces études se sont particulièrement attachées à quantifier les risques de corrosion généralisée en présence de CO_2. Dans cette optique, de nombreux modèles destinés à prévoir les vitesses de corrosion des aciers en présence de CO_2 ont été développés. Ces modèles sont brièvement examinés dans la présente partie.

La première modélisation des phénomènes de corrosion des aciers en présence de CO_2 semble avoir été proposée par De Waard et coll. en 1975 [DeWa1]. Ce modèle empirique, permettant de prévoir le pire des cas selon ses auteurs, a eu un large retentissement dans le milieu pétrolier. Plus récemment, De Waard et coll. [DeWa2] ont complété leur modèle afin de tenir compte de facteurs initialement ignorés tels que la non-idéalité des mélanges gazeux, la présence d'un film de corrosion protecteur, ou encore la nature des conditions hydrodynamiques au voisinage de l'acier. Ce travail s'est traduit par l'introduction de nombreux facteurs correctifs dans leur équation initiale. La plupart de ces facteurs sont, tout comme l'équation de départ [DeWa1], d'origine empirique. Assez récemment (1997), Mishra et coll. [Mish1] ont développé un modèle théorique très simple qui les a conduits à valider la formule empirique de De Waard [DeWa1]. Tout comme le premier modèle de De Waard [DeWa1], ce modèle s'appuie néanmoins sur l'hypothèse d'un contrôle purement cinétique des réactions et ne prend pas en compte l'influence possible des dépôts de corrosion.
Par la suite, divers autres modèles empiriques ont été proposés afin de prévoir les vitesses de corrosion des aciers en présence de CO_2 [Nors1, Nesi4]. Nesic et coll. [Nesi9] ont également suggéré l'utilisation combinée d'une approche probabiliste et de réseaux de neurones afin d'obtenir des prévisions en bon accord avec l'expérience.
La plupart des modèles récents sont cependant basés sur une description plus mécanistique des phénomènes de corrosion. Ces modèles s'attachent ainsi à prendre en compte les différents processus physico-chimiques intervenant durant les phénomènes de corrosion. A ce titre, c'est le mécanisme de dissolution anodique proposé par Bockris [Bock1] (cf. II.2.2) qui est majoritairement retenu dans ces modèles [Gray1, Song2-3]. Le groupe de Nesic utilise cependant un mécanisme de dissolution du fer spécifique au milieu CO_2 [Nesi4] dans la

plupart de ses modèles [Nesi5-11]. La réduction du proton est également incluse dans la totalité de ces modèles tout comme la réduction directe de l'acide carbonique [Gray1, Song2-3, Nesi5-11]. La réduction de l'eau est quant à elle prise en compte dans certains modèles [Song2] mais pas systématiquement [Song3, Nesi5-8].

Dans un milieu non agité sous 1 bar de CO_2, on retiendra que les vitesses de corrosion attendues en plein bain sur une surface d'acier totalement active sont de l'ordre d'un millimètre par an. Ces vitesses augmentent et peuvent atteindre plusieurs millimètres par an lorsque la pression partielle de CO_2 ou la vitesse d'écoulement de l'électrolyte au voisinage de l'acier augmentent ou encore lorsque le pH diminue. Comme l'ont montré Nesic et coll., ces vitesses peuvent cependant décroître largement lorsqu'un film de sidérite protecteur est présent à la surface de l'acier. En effet, parmi les nombreux modèles qu'elle a développés [Nesi2-3,5-8], l'équipe de Nesic a proposé très récemment un modèle mécanistique assez complet ayant pour ambition de prendre également en considération l'influence des dépôts de sidérite présents à la surface des aciers (cf. II.2.3.c) [Nes5-8]. Vraisemblablement inspiré par les travaux de Dayalan et coll. [Daya1], ce modèle met particulièrement en évidence l'effet protecteur de ces dépôts vis-à-vis de la corrosion. Nesic et coll. [Nes5-8] insistent également sur le fait que, selon eux, la protectivité des films de sidérite est préférentiellement déterminée par la porosité de ces derniers plutôt que par leur épaisseur. Ils montrent ainsi que des vitesses de corrosion inférieures à la dizaine de micromètre par an peuvent être obtenues dans le cas d'aciers recouverts de films peu poreux. Selon ces auteurs, la faiblesse principale de leur modèle est qu'il ne tient pas compte de la présence de cémentite dans les films de corrosion (cf. II.2.3.d).

En se replaçant plus spécifiquement dans le contexte de notre étude (prévision du pH et des vitesses de corrosion dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles), il convient de noter que relativement peu de modèles ont traité du cas de la corrosion des aciers en milieu confiné contenant du CO_2 dissous. L'équipe de Song [Song1-7] est à l'origine de la plupart de ces modèles. Song et coll. ont en effet traité théoriquement le cas d'un acier se corrodant dans un film mince d'électrolyte en présence de CO_2 [Song3] et de CO_2 et d'oxygène [Song2,4-7] en l'absence [Song2] ou en présence de protection cathodique [Song4-7]. Ces auteurs ont également utilisé une approche thermodynamique afin de prévoir la précipitation éventuelle des produits de corrosion en milieu confiné [Song1-2]. Cependant, il est bien établi que les pH atteints dans les milieux confinés modélisés par Song et coll. peuvent parfois excéder largement ceux prévus par la thermodynamique. Par exemple, pour des rapports V/S inférieurs à 1,4 $mL.cm^{-2}$, à 20°C sous 1 bar de CO_2, Ropital et coll. [Ropi1] ont mesuré des pH supérieurs à 6 tandis que le pH prévu par la thermodynamique dans les mêmes conditions

est de 5,3. Ainsi, bien qu'extrêmement intéressante, l'approche de Song, du fait de son utilisation de calculs thermodynamiques (abusive selon nous cf. parties II.3.3 et VI.2), ne permet absolument pas de prévoir ces phénomènes de sursaturation couramment observés en milieu confiné [Ropi1, Tara1-2, Desa1, Rubi1].

Par ailleurs, en considérant le cas particulier de la "top of the line Corrosion", le groupe de Nesic a également proposé quelques modèles pour décrire la corrosion des aciers recouverts de films minces de liquide contenant du CO_2 [Nesi10-11,15]. Dans ce cas, ces auteurs montrent que des vitesses de corrosions très faibles, de l'ordre de la dizaine de micromètres par an, peuvent être attendues lorsqu'un film de sidérite protecteur est présent à la surface de l'acier. Dans le contexte de cette thèse, l'approche proposée par Nesic et coll. semble particulièrement intéressante car susceptible d'être adaptée au cas rencontré dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles où des vitesses de corrosion de l'ordre de la dizaine de micromètre par an sont également constatées. En se focalisant cependant sur la prévision des vitesses de corrosion, ces auteurs n'ont pas clairement mis en évidence les mécanismes généraux qui relient pH, vitesse de corrosion et sursaturation en Fe(II) en milieu confiné. En particulier, les liens existant entre la valeur du pH et l'épaisseur des films de liquide confinés n'apparaît pas dans leurs travaux [Nesi10-11, 15]. La nature précise de ces liens demeure donc mal comprise à l'heure actuelle (cf. II.3.3). Plus généralement, en milieu confiné contenant du CO_2 dissous, les faibles vitesses de corrosion, les pH élevés, la sursaturations en Fe(II) et la dépendance de ces trois paramètres au rapport V/S restent des phénomènes mal expliqués. Or dans le cas des annulaires de flexibles, le pH et la vitesse de corrosion sont des paramètres dimensionnant et il n'existe malheureusement pas de modèle réellement adapté à leur prévision à l'heure actuelle. En s'inspirant de l'approche de Nesic et coll. [Nesi10-11,15], un tel modèle a donc été développé dans le cadre de cette thèse. Ce modèle est présenté dans la partie VI.2.

II.2.5. Conclusion de la partie II.2.

Bien que fréquemment observés, les phénomènes de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous restent relativement mal compris d'un point de vue fondamental. L'analyse bibliographique qui a été menée révèle cependant que le caractère acide du CO_2 ne suffit pas à expliquer complètement les phénomènes de corrosion observés en présence de ce gaz dissous.

Ainsi, il apparaît clairement que le CO_2 contribue aux processus cathodiques qui se déroulent durant la corrosion des aciers. Les explications divergent cependant quant à la nature précise de cette contribution cathodique. Par ailleurs, bien que cet avis demeure minoritaire, certains auteurs [Nesi4] suggèrent également l'existence d'un rôle catalytique de CO_2 sur la réaction de dissolution anodique du fer.

Cette analyse bibliographique a également mis en évidence l'impact considérable que pouvaient avoir les caractéristiques des films de corrosion (principalement constitués de sidérite et de cémentite) sur les vitesses de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous. La prise en compte de ces films apparaît donc primordiale dans le cadre de notre projet. A ce titre, les études existantes semblent suggérer qu'une situation de confinement élevé soit propice à la formation rapide de dépôts de sidérite protecteurs.

Enfin, si de nombreux modèles ont été développés afin de rendre compte de la corrosion en présence de CO_2, seuls ceux de Song et coll. [Song1-7] et de Nesic et coll. [Nesi10-11,15] se sont attachés à prendre en considération le confinement du milieu corrosif. Dans leurs états actuels, ces modèles ne permettent cependant pas d'expliquer clairement les phénomènes physico-chimiques particuliers observés dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles : faibles vitesses de corrosion, pH élevés, sursaturations en Fe(II) et dépendance de ces trois paramètres au rapport V/S (cf. II.3.3).

Nous verrons plus loin que les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont pu apporter de nouveaux éléments relatifs à la compréhension des processus cathodiques (partie VI.1), à la description de la réaction anodique et au rôle des dépôts de corrosion (chapitre V) et à la modélisation des phénomènes de corrosion des aciers en milieu confiné en présence de CO_2 dissous (partie VI.2).

II.3. La corrosion en milieu confiné

De nombreux phénomènes de corrosion se déroulent dans des milieux confinés qui présentent un rapport V/S entre le volume d'électrolyte et la surface métallique exposée inférieur à quelques centaines de micromètres: crevasses, interstices autour des armatures présentes dans les bétons, espace annulaire des conduites pétrolières flexibles. Dans de tels milieux, il est fréquemment rapporté que les vitesses de corrosion observées peuvent être très différentes de celles mesurées en plein bain où le volume d'électrolyte est infini [Nish1, Strat1, Yama1] et qu'elles dépendent de surcroît du rapport V/S [Nish1].

Cet effet de confinement est généralement attribué à une modification de la composition chimique (pH, saturation en sels précipitables) des films minces de liquide confinés à la surface des métaux qui se corrodent [Ropi1, Kedd3]. Il serait ainsi essentiellement lié aux spécificités du transport de matière des espèces dissoutes en milieu confiné, en particulier l'apport des réactifs et l'évacuation des produits des réactions interfaciales.

La présente partie a pour objectif de présenter les différents points essentiels à la compréhension de la problématique posée par l'étude des phénomènes de corrosion en milieu confiné.

Dans cette optique, nous passerons tout d'abord en revue de manière critique les principaux dispositifs expérimentaux susceptibles d'être utilisés pour l'étude de ces phénomènes.

Dans un second temps, les spécificités du transport de matière en milieu confiné seront exposées. L'influence de ces dernières sur les cinétiques de corrosion sera particulièrement examinée.

Le cas particulier de la corrosion des aciers en milieu confiné contenant du CO_2 dissous sera ensuite détaillé.

A la fin de cette partie, nous décrirons également les spécificités propres aux mesures d'impédance électrochimique dans les cellules à couche mince.

Tout comme dans le cas de la partie II.2, les études relatives aux écoulements convectifs forcés et aux phénomènes de couplage galvanique, qui sortent du cadre de cette thèse, ne seront pas traitées dans la présente partie.

II.3.1. Dispositifs expérimentaux d'étude de la corrosion en milieu confiné

L'étude des phénomènes de corrosion, et plus généralement des phénomènes électrochimiques se déroulant dans des milieux confinés requiert l'utilisation de dispositifs expérimentaux adaptés. Ces dispositifs doivent en effet permettre à l'expérimentateur de faire varier à l'échelle micrométrique l'épaisseur du film d'électrolyte recouvrant l'électrode de travail étudiée. Afin de satisfaire cette exigence, de nombreux montages expérimentaux ont été développés. Parmi eux, on distingue deux grandes catégories : les cellules de corrosion atmosphérique et les cellules à couche mince. Ces deux types de montage sont détaillés successivement ci-dessous. La procédure de positionnement classiquement utilisée dans le cas des cellules à couche mince sera également présentée dans cette partie.

II.3.1.a Les cellules de corrosion atmosphérique

Le principe des cellules de corrosion atmosphérique est représenté sur la Fig. 2.3.

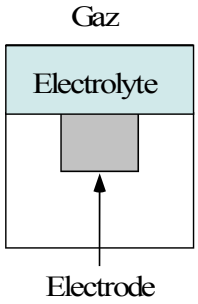


Fig. 2.3 : Schéma de principe d'une cellule de corrosion atmosphérique idéale

Dans les cellules de corrosion atmosphérique, le film mince d'électrolyte recouvrant la surface de l'électrode de travail est donc directement exposé à la phase gazeuse présente dans la cellule. Cette configuration est obtenue simplement en déposant une goutte de liquide de volume connu à la surface d'une électrode [Chun1, Yama1, Dubu1-2], en contrôlant le niveau d'humidité dans une enceinte climatique [Aast1], ou encore en ajustant finement le niveau de liquide présent dans une cellule électrochimique classique [Chen1] (cf. Figs. 2.4.a et 2.4.b).

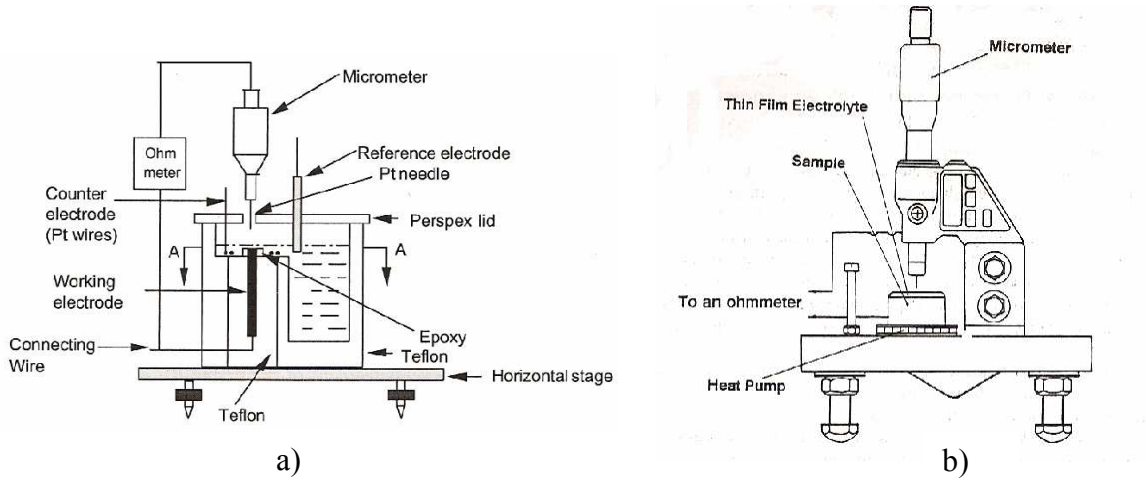


Fig. 2.4 : Exemple de cellule de corrosion atmosphérique
a. d'après [Chen1]
b. d'après [Zhan1]

Comme l'illustre la figure 2.4, le film de liquide présent à la surface de l'électrode peut être soit totalement confiné entre la surface de l'électrode et la phase gazeuse (Fig. 2.4.b) soit déboucher sur une plus large quantité d'électrolyte (Fig. 2.4.a). La détermination de l'épaisseur de ce film peut s'effectuer optiquement [Dubu1-2] ou plus généralement au moyen d'une mesure de résistance très simple à l'aide d'un ohmmètre [Zhan1, Chen1] (cf. Fig. 2.4).
Dans ce type de cellule, la définition précise (dans l'espace et dans le temps) de la géométrie du film d'électrolyte confiné à la surface de l'électrode n'est cependant pas évidente. En effet, lors d'expériences longues, cette géométrie peut évoluer dans le temps suite à l'évaporation progressive du liquide (Fig. 2.4). Pour éviter un tel phénomène d'évaporation, une régulation fine de l'humidité de l'atmosphère de la cellule devient alors nécessaire [Aast].

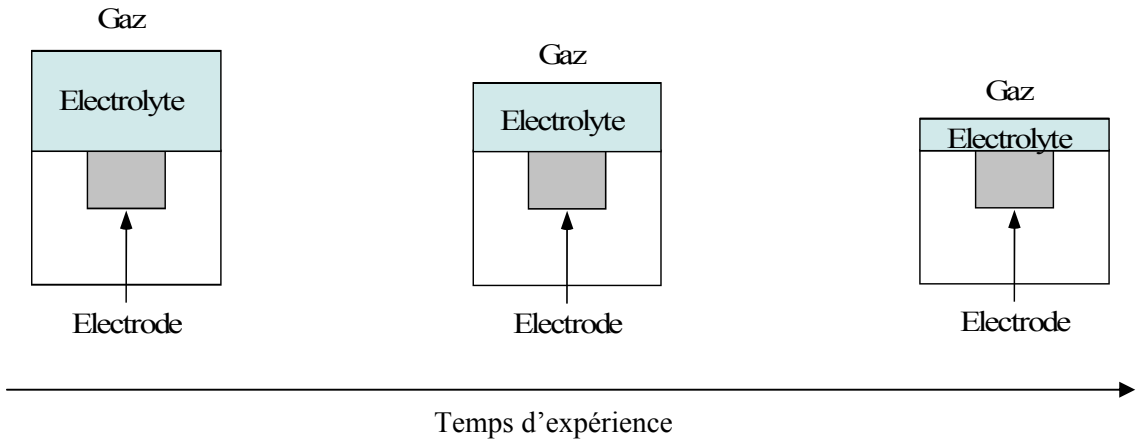
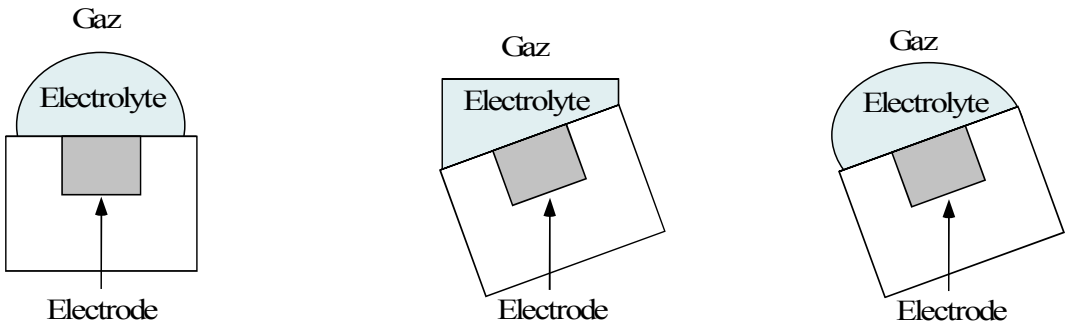


Fig. 2.5 : Evolution de l'épaisseur du film d'électrolyte avec le temps d'expérience dans une cellule de corrosion atmosphérique dans laquelle le taux humidité n'est pas correctement régulée

A moins d'utiliser des électrodes de très faibles diamètres, l'épaisseur du film d'électrolyte recouvrant l'électrode de travail est par ailleurs naturellement inhomogène lorsque ce dernier est constitué d'une goutte de liquide [Duub1-2] (Fig. 2.6.a). Plus généralement, l'existence d'un défaut d'horizontalité de la surface de l'électrode (Fig. 2.6.b), la présence d'un ménisque à la surface de l'électrode (Fig. 2.6.a), ou encore la combinaison des deux défauts précédents (Fig. 2.6.c) conduit également à une telle distribution d'épaisseur.



a) *b)* *c)*

Fig. 2.6 : Configurations possibles dans une cellule de corrosion atmosphérique réelle

a. goutte ou effet de ménisque *b. défaut d'horizontalité* *c. combinaison de a. et b.*

Ainsi, cette variation spatiale et temporelle de la géométrie du film d'électrolyte recouvrant l'électrode dans les cellules de corrosion atmosphérique complique énormément la modélisation quantitative des expériences réalisées à l'aide de ces dispositifs. Pour cette raison et au regard de l'objectif de cette thèse (développement d'un modèle de corrosion applicable au cas de l'annulaire des conduites pétrolières flexibles), ce type de montage n'a pas été retenu pour notre étude.

II.3.1.b Les cellules à couche mince

Apparues au début des années soixante, les cellules à couche mince [Chri1, Hub1-3, Comp1] permettent de confiner un faible volume d'électrolyte à la surface d'une électrode de travail en positionnant parallèlement à cette dernière une paroi étanche au liquide (conductrice [Hubb1] ou isolante [Kedd3]). La distance entre l'électrode de travail et cette paroi définit l'épaisseur *e* du film d'électrolyte confiné (cf. Fig. 2.7). D'un point de vue pratique, cette épaisseur est généralement ajustée à l'aide de micromanipulateurs [Chri1, Hub1-2, Comp1, Fiau1, Kedd3-4, Mick1] (cf. exemple Fig. 2.8.a). La procédure de positionnement utilisée dans ce cas est décrite dans le paragraphe II.3.1.c. Plus rarement, cette épaisseur est fixée à

l'aide d'entretoises calibrées dans certains montages [Zhan2] (cf. exemple Fig. 2.8.b). Selon la conception des cellules, la zone confinée à la surface de l'électrode peut déboucher sur un large volume d'électrolyte (cf. Figs. 2.8.b et 2.9) ou être au contraire totalement occluse (cf. Fig. 2.8.a).

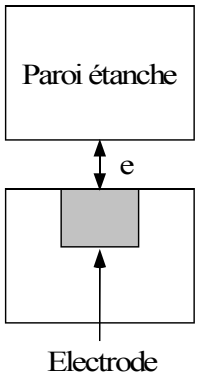
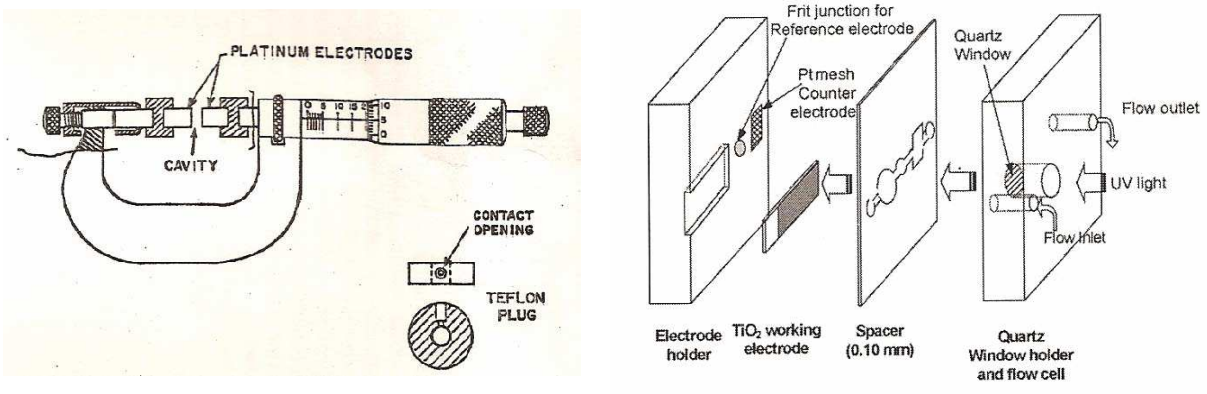


Fig. 2.7 : Schéma de principe d'une cellule à couche mince idéale



a) *b)*

Fig. 2.8 : Exemple de cellule à couche mince
a. cellule comprenant un système de micro-positionnement d'après [Hubb1]
(le bouchon en Teflon entoure la couche mince de solution) ;
b. cellule comprenant une entretoise calibrée d'après [Zhan2].

Durant les dernières décennies, les cellules à couche mince ont donné lieu à des travaux variés tels que l'étude du transport de matière en milieu confiné [Rous1-2], la réalisation de dosages électrochimiques [Duti1], ou encore la mise en oeuvre de mesures photo-spectroscopiques in-situ lors d'expériences d'électrochimie [Zhan2, Yu1].

Mis à part dans le cas de quelques études consacrées aux phénomènes de corrosion par crevasse [Kedd3-4, Song4], l'usage de ce type de cellule est resté en revanche relativement restreint dans le domaine de la corrosion. Ceci s'explique certainement par le fait que contrairement aux cellules de corrosion atmosphérique, les cellules à couche mince classiques ne permettent pas d'assurer un apport de gaz non convectif dans la couche d'électrolyte confinée à la surface de l'électrode étudiée (*i.e.* absence de bullage ou de circulation de fluide). La corrosion de métaux recouverts d'un film mince de liquide continûment exposé à une atmosphère gazeuse, telle que celle des fils d'armure présents dans l'annulaire des conduites flexibles, ne peut donc pas être simulée à l'aide de telles cellules.
En modifiant la structure classique d'une cellule à couche mince par l'introduction d'une membrane perméable au gaz dans la paroi étanche faisant face à l'électrode (cf. Fig. 2.9), Fiaud et coll. [Fiau1] ont cependant montré que le principe de ces cellules pouvait être adapté à l'étude de ce type de corrosion.

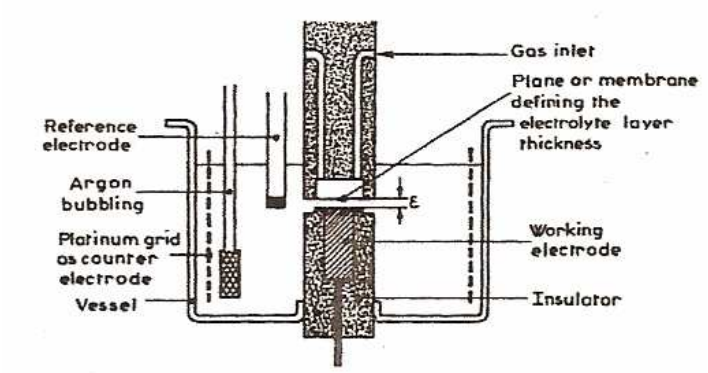


Fig. 2.9 : Exemple de cellule à couche mince adaptée à l'étude de la corrosion sous confinement d'après [Fiau1].

En effet, à l'aide du montage présenté sur la figure 2.9, Fiaud et coll. [Fiau1] ont pu établir l'existence d'un apport de gaz effectif dans la zone confinée faisant face à l'électrode, sans toutefois le quantifier (cf. chapitre III). En comparaison des cellules de corrosion atmosphérique, ce montage présente donc finalement l'intérêt de définir précisément et durablement (sur plusieurs jours d'expériences) la géométrie de la couche d'électrolyte confinée à la surface de l'électrode. Le principe de ce montage fut donc retenu dans le cadre de cette thèse pour servir de base au développement d'un nouveau dispositif expérimental adapté à l'étude de la corrosion en milieu confiné (cf. chapitre III). Nous noterons néanmoins que les procédures de positionnement utilisées lors du réglage des cellules à couche mince (cf.

II.3.1.c) ne permettent pas selon nous de contrôler et connaître de façon précise la géométrie de ces cellules [Fiau1, Kedd3, Kedd4].

II.3.1.c Procédure de positionnement classique dans les cellules à couches minces

Les cellules à couches minces classiques utilisent des systèmes de micro positionnement [Chri1, Hub1-2, Comp1, Fiau1, Kedd3-4, Mick1]. La procédure de positionnement mise en oeuvre pour régler l'épaisseur du film d'électrolyte recouvrant l'électrode de travail est relativement simple. En considérant un cas idéal, cette procédure peut se résumer en trois étapes schématisées ci-dessous sur la figure 2.10.

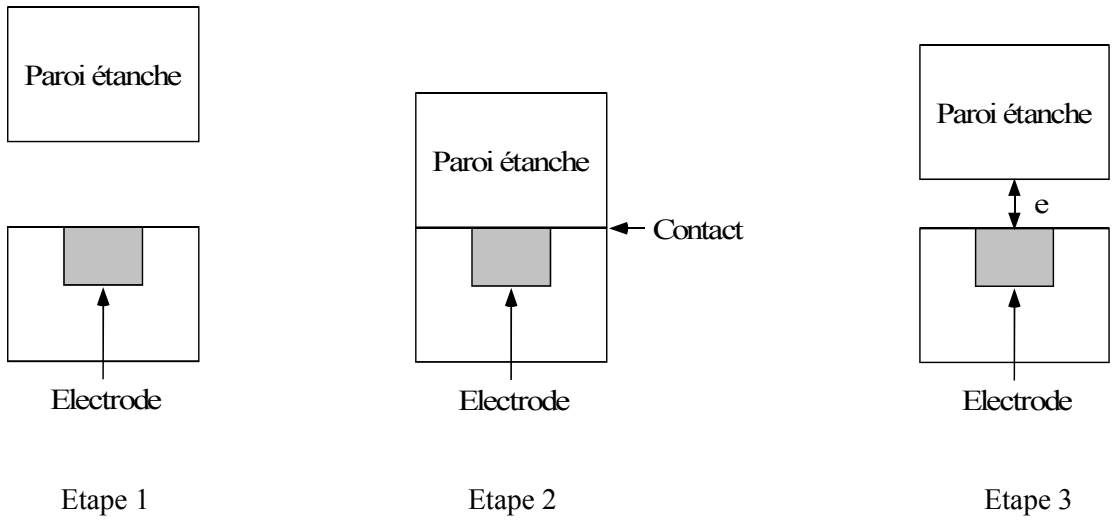


Fig. 2.10 : Procédure de positionnement d'une cellule à couche mince idéale

La paroi étanche faisant face à l'électrode de travail est tout d'abord amenée au contact de cette dernière à l'aide d'un micromanipulateur (étape 1 → étape 2). L'ordonnée du point de contact est alors relevée (étape 2), puis la paroi étanche est éloignée à une distance *e* de la surface de l'électrode (étape 2 → étape 3). La distance *e* définit alors théoriquement l'épaisseur du film d'électrolyte recouvrant l'électrode.

Dans cette procédure classique, le contrôle des différents réglages géométriques décrits ci-dessus s'effectue uniquement visuellement [Chri1, Hub1-2, Yeag1, Fiau1, Kedd3-4, Mick1]. Ce mode de contrôle nous apparaît pour le moins insuffisant. En effet, la paroi étanche de la cellule, généralement en matériau polymère, peut s'écraser partiellement lorsqu'elle vient au contact de la surface de l'électrode. Un simple contrôle visuel ne saurait ainsi permettre la détermination précise du point de contact entre les deux parois de la cellule (étape 2 Fig.

2.10). Par ailleurs, ce type de contrôle ne permet pas non plus de déceler et de quantifier le cas échéant une éventuelle erreur de parallélisme entre ces deux parois. La possibilité d'une telle erreur est d'ailleurs purement et simplement ignorée par bon nombre d'auteurs qui proposent des montages ne comportant pas de moyens de réglage angulaire de la surface de l'électrode de travail [Chri1, Hub1-2, Yeag1, Fiau1, Kedd3-4, Mick1]. Pourtant, dans un cas réel, l'existence d'une telle erreur de parallélisme, même minime, semble inévitable du fait de l'existence d'un angle de polissage à la surface de l'électrode ou de défauts angulaires des pièces mécaniques utilisées dans le montage. La configuration obtenue dans une cellule à couche mince réelle peut donc être représentée selon la figure 2.11.

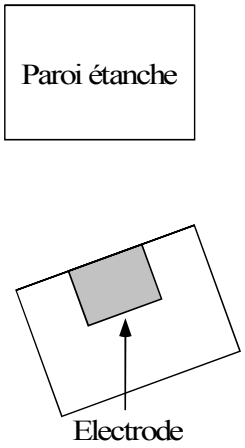


Fig. 2.11 : Configuration obtenue dans une cellule à couche mince réelle

Ainsi, en réalité, l'application de la procédure de positionnement classique décrite précédemment (Fig. 2.10) s'effectue schématiquement selon l'enchaînement représenté sur la Fig. 2.12. Les conséquences d'un défaut de parallélisme peuvent donc entraîner une erreur de réglage δe sur l'épaisseur moyenne de la zone confinée (cf. Fig. 2.12). Cette erreur peut être très importante à l'échelle des épaisseurs usuellement visées à l'aide de ce type de montage (quelques centaines de micromètres maximum). Ainsi, à titre d'exemple, on peut calculer que pour une zone confinée de 3 cm de diamètre une erreur angulaire de 1° correspond à une erreur sur l'épaisseur moyenne du film d'électrolyte confiné de 260 µm. Ce simple calcul démontre bien à quel point la procédure de positionnement classiquement utilisée dans les cellules à couche mince est insuffisante pour garantir un bon contrôle de leurs géométries.

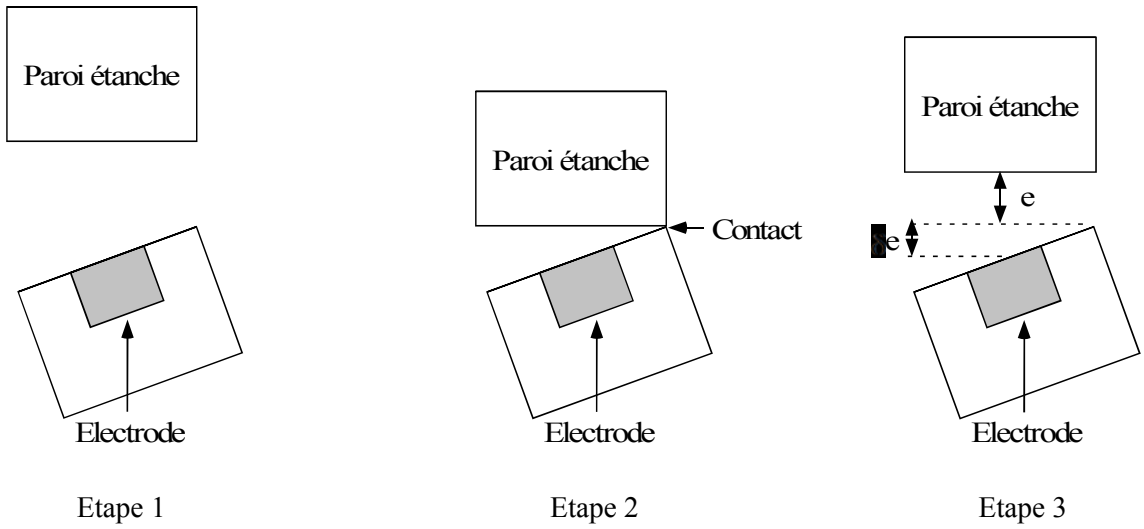


Fig. 2.12 : Procédure de positionnement d'une cellule à couche mince dans un cas réel

Conclusion

Les dispositifs expérimentaux disponibles pour l'étude des phénomènes de corrosion en milieu confiné sont de deux types. Les cellules de corrosion atmosphérique ont un intérêt pratique indéniable mais ne permettent pas de travailler dans des conditions géométriques bien définies. Les cellules à couche mince permettent une très bonne définition géométrique de la couche d'électrolyte confinée à la surface de l'électrode. Cependant la procédure de positionnement classiquement utilisée pour ce type de cellule peut conduire à de larges incertitudes sur le réglage de cette géométrie (erreur de parallélisme et détermination approximative du point de contact). Par ailleurs, à l'exception de la cellule proposée par Fiaud et coll. [Fiau1] ces cellules ne permettent pas la réalisation d'un apport local de gaz au voisinage de l'électrode.

De part ses similitudes évidentes avec la situation rencontrée dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles (cf. Fig. 1.2), le principe des cellules à couche mince comprenant un système d'apport de gaz tel que proposé par Fiaud et coll. [Fiau1] a été utilisé dans le cadre de cette thèse pour mener une étude expérimentale des phénomènes de corrosion en milieu confiné contenant du CO_2 dissous (cf. chapitre V). Cependant, face aux imperfections des montages existants (contrôle approximatif du positionnement et apport de gaz non quantifié), une nouvelle méthodologie expérimentale a été développée au cours de cette thèse. Les résultats de ce travail sont présentés dans le chapitre III du présent manuscrit.

II.3.2. Spécificités du transport de matière en milieu confiné, influence sur les phénomènes de corrosion

Bien que peu nombreuses, les études portant sur des cas de corrosion en milieu confiné rapportent de façon unanime que les cinétiques de corrosion observées dans ces conditions particulières dépendent du taux de confinement du milieu (rapport V/S entre le volume d'électrolyte et la surface métallique exposée) [Ropi1, Nish2]. Certaines de ces études [Kedd3, Song1, Kedd4] indiquent également que cet effet de confinement serait intimement lié aux spécificités du transport de matière des espèces dissoutes au voisinage des métaux qui se corrodent dans des films minces d'électrolyte (évacuation des espèces produites et apport des espèces consommées à l'interface). Dans la présente partie, nous détaillerons tout d'abord ces spécificités du transport de matière en milieu confinés Dans un second temps, nous verrons par le biais de quels mécanismes celles-ci peuvent influer sur les cinétiques de corrosion.

II.3.2.a Modes de transport de matière en milieu confiné

D'une manière générale, le transport de matière des espèces dissoutes dans un liquide peut s'effectuer par diffusion, convection et migration [Bard1]. Selon Pillay et coll. [Pill1], le flux global associé au transport d'une espèce i peut donc s'écrire

$$J_i = -D_i \cdot \nabla(c_i) + v \cdot c_i - z_i \cdot F \cdot c_i . \cdot u_i \cdot \nabla(\Phi) \qquad \text{(II.28)}$$

Diffusion Convection Migration

avec J_i (mol.cm^{-2}.s^{-1}) le flux de transport de l'espèce i, D_i (cm^2.s^{-1}) le coefficient de diffusion de l'espèce i, c_i (mol.cm^{-3}) la concentration de l'espèce i, v (cm.s^{-1}) la vitesse d'écoulement du fluide, F (96500 C.eq^{-1}) la constante de Faraday, ϕ (V) le potentiel électrostatique, u_i (mol.cm^2.s^{-1}.J^{-1}) la mobilité de l'espèce i.

Au voisinage d'une électrode, l'importance relative de chacune de ces trois contributions vis-à-vis du transport global peut cependant être extrêmement variable selon la nature de

l'électrolyte, le potentiel de l'électrode et les conditions hydrodynamiques qui règnent dans la solution. De ce fait, certaines de ces contributions peuvent parfois être négligées.

En plein bain (volume d'électrolyte infini), une convection dite « naturelle » existe toujours au sein de l'électrolyte même lorsque ce dernier apparaît macroscopiquement immobile [Amat1, Selm1]. Dans cette situation, le profil de concentration des espèces dissoutes au voisinage d'une électrode est généralement décrit simplement par le modèle de diffusion-convection de Nernst [Bard1].

Dans un milieu confiné et stagnant, il semble largement admis que la faible épaisseur des films d'électrolyte recouvrant l'interface exclut la possibilité d'une contribution significative des mouvements convectifs dans le transport global des espèces dissoutes [Rous1-2]. La convection est donc systématiquement négligée dans de tels milieux [Mick1, Rous1-2, Fiau1, Gabi2, Wats1, Whit1, Turn1]. Nous verrons au chapitre III que nos résultats expérimentaux apportent une confirmation supplémentaire à cette hypothèse.

Par ailleurs, en l'absence de couplage galvanique, le transport par migration des espèces électroactives semble également généralement négligeable en milieu confiné [Song3, Nesi10-11].

La diffusion apparaît donc comme le mode de transport qui prédomine dans les milieux confinés et stagnants. Dans de tels milieux, le transport de matière des espèces dissoutes est donc fréquemment décrit à l'aide des lois de Fick (II.29) (II.30) [Song2, 3-5].

$$J_i = -Di \cdot \nabla(c_i) \qquad \text{(II.29)}$$

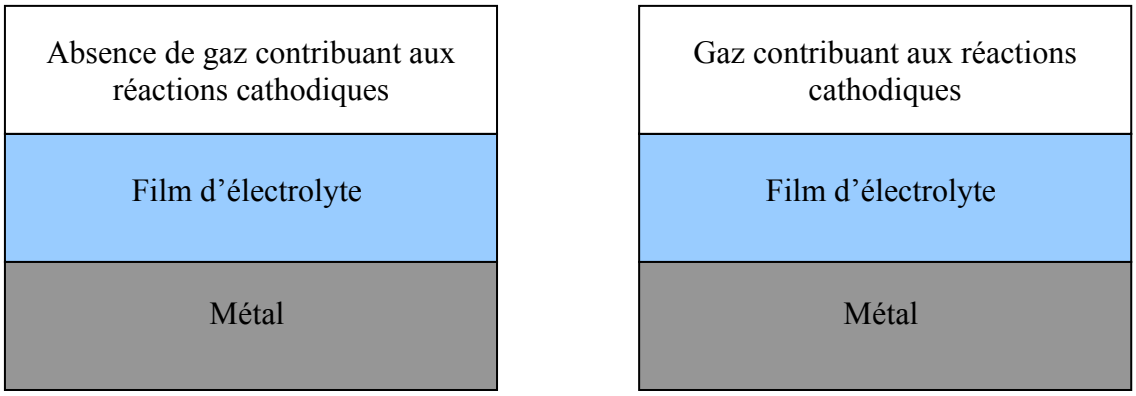
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \cdot \nabla c_i \qquad \text{(II.30)}$$

En plus des lois de Fick, les conditions aux limites déterminent les profils de concentration des espèces dissoutes. Elles peuvent être extrêmement variables selon les caractéristiques des milieux confinés considérés : dimensions, présence éventuelle de parois imperméables, pressions partielles des gaz en contact du film de liquide, ouverture ou non vers un large volume d'électrolyte. Dans le cas d'un transport de matière monodimensionnel, ces profils sont souvent calculés de façon analytique [Mick1, Fiau1, Ledd1]. En revanche, dans le cas de phénomènes de transport multidimensionnel, la résolution des équations de transport peut devenir très complexe [Galc1] et une résolution numérique du problème est souvent préférable. Cette démarche fut notamment adoptée par Gabrielli et coll. [Gabi2] dans le cas d'une cellule à couche mince cylindrique où le transport global impliquait à la fois une contribution normale et une contribution radiale à la surface de l'électrode. On notera

cependant que ce type de cellule demeure fréquemment assimilé à un système monodimensionnel afin de simplifier sa modélisation [Kedd3, Micka1, Rouss1-2].
Les calculs de profils de concentrations réalisés par le passé ont quoiqu'il en soit clairement montré la dépendance forte qui existait entre le transport de matière des espèces dissoutes et la géométrie des milieux confinés. En milieu confiné, il n'existe donc pas d'approximation « universelle » (de type Nernst [Bard1]) pour décrire le profil de concentration des espèces dissoutes. Ce profil doit donc être déterminé au cas par cas en tenant compte de la nature de la zone confinée considérée. Il est montré dans le paragraphe suivant que cette spécificité du transport de matière en milieu confiné peut avoir de larges répercussions sur les phénomènes de corrosion se produisant dans ces derniers.

II.3.2.b. Influence du transport de matière sur les phénomènes de corrosion sous confinement

Comme discuté dans le paragraphe précédent, les phénomènes de transport intervenant en milieu confiné ne peuvent être décrits rigoureusement qu'au cas par cas. Cependant, dans le contexte de l'étude de la corrosion uniforme en milieu confiné, une approche plus générale des phénomènes de transport peut être proposée en distinguant deux grandes « familles » de milieu confiné que nous appellerons milieu de type 1 et milieu de type 2 (cf. figure 2.13). En suivant cette approche et en raisonnant en deux dimensions, nous décrirons dans la présente partie la bibliographie relative à l'influence du transport de matière sur les phénomènes de corrosion uniforme en milieu confiné.



Milieu de type 1 *Milieu de type 2*

Fig. 2.13 : Type de milieu confiné dans lesquels peuvent se dérouler des phénomènes de corrosion

Remarques : - on reconnaitra dans les milieux de type 2 le cas rencontré dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles (cf. Fig. 1.2)

- les zones confinées représentées sur la figure 2.13 peuvent éventuellement communiquer avec un réservoir extérieur contenant un large volume d'électrolyte.

• **Accumulation des produits des réactions interfaciales en milieu confiné**

Dans les deux types de milieu précédemment définis (Fig. 2.13), à l'état stationnaire, le transport de toutes les espèces ioniques produites à l'interface se produit principalement tangentiellement à la surface métallique vers l'extérieur de la zone confinée. Ce transport est par conséquent inhibé par rapport à une situation de plein bain. Cette limitation du transport de matière s'accroît par ailleurs lorsque l'épaisseur du film d'électrolyte diminue [Fiau1, Mick1]. Par conséquent, durant la corrosion du métal, les produits des réactions interfaciales auront tendance à s'accumuler dans l'électrolyte confiné au regard de l'électrode [Song1]. Cette accumulation des produits de réaction est susceptible d'augmenter sensiblement le pH et la concentration en cations métalliques au voisinage de l'interface. Ces deux phénomènes ainsi que leurs conséquences sur les processus de corrosion en milieu confiné sont détaillés ci-dessous.

Augmentation du pH lors de la corrosion uniforme en milieu confiné

Les réactions cathodiques qui se déroulent lors de la corrosion des métaux peuvent être productrices d'ions hydroxydes (cas de la réduction de l'oxygène dissous et de la réduction de l'eau par exemple). En milieu confiné, l'évacuation limitée de ces ions loin de l'interface peut donc entraîner une augmentation du pH. Cette augmentation de pH, largement observée et commentée dans le cadre de travaux traitant de la protection cathodique des aciers confinés sous des revêtements isolants décollés [Song4, Chin1], a également été suggérée par de nombreux auteurs pour expliquer les résultats obtenus lors d'études de la corrosion sous confinement [Kedd4, Strat1, Zhan1, Nish1].

L'effet d'accumulation des produits des réactions interfaciales en milieu confiné peut également contribuer à augmenter le pH d'une façon plus indirecte dans certains cas. Par exemple, dans un milieu contenant du CO_2 dissous, la réduction du proton se déroulant à la surface d'une électrode entraîne, par déplacement de la réaction (II.II), une production volumique locale d'ions bicarbonates [Crol5]. En s'accumulant, ces ions vont

progressivement tamponner le pH du milieu à une valeur plus élevée que celle qui aurait été observée en leur absence. D'un point de vue expérimental, Ropital et coll. [Rop1] ont notamment démontré que la valeur du pH atteint en solution durant la corrosion d'un acier en milieu confiné contenant du CO_2 dissous était d'autant plus importante que le confinement était important.

Cette augmentation attendue du pH lorsque le confinement d'un milieu s'accroît peut avoir de grandes répercussions sur les mécanismes de corrosion. En effet, les vitesses des différentes réactions hétérogènes (réactions cathodiques, anodiques et de précipitation des produits de corrosion) et homogènes (réactions de complexation, acido-basiques etc.) susceptibles d'intervenir durant les phénomènes de corrosion dépendent généralement du pH. A ce titre, Keddam et coll. [Kedd. 4] ont notamment observé que les produits de corrosion du zinc formés en milieu confiné étaient de nature différente de ceux observés en plein bain. Cet effet peut être attribué, selon ces auteurs, à une augmentation du pH dans la zone confinée qui aurait pour conséquence de rendre thermodynamiquement stable des produits de corrosion protecteurs qui ne se seraient pas formés en plein bain.

Remarque : dans certains milieux confinés tels que les piqûres, lorsque des couplages galvaniques existent, une acidification locale peut être constatée contrairement à l'augmentation de pH observée lorsque seuls des phénomènes de corrosion uniforme se produisent.

Accumulation des cations métalliques en milieu confiné

En plus du pH, la cinétique de précipitation des produits de corrosion dépend de la concentration des cations métalliques présents en solution. En milieu confiné, suite à la dissolution anodique du métal, l'accumulation de ces cations tend donc à augmenter la vitesse de précipitation des produits de corrosion [Song1, VanH1]. Cette dépendance entre la cinétique de précipitation des dépôts de corrosion et le rapport V/S du milieu a notamment été constatée expérimentalement en présence de CO_2 dissous par Dugstad et coll. [Dugs1] dans le cas de la précipitation de la sidérite (cf. II.2.3.a) à la surface des aciers. L'augmentation des vitesses de précipitation en milieu confiné est donc susceptible d'aboutir à la formation de dépôts présentant des propriétés de protection vis-à-vis de la corrosion très différentes de celles observées en plein bain [Crol3]. Dans certains cas, en favorisant la précipitation de dépôts protecteurs à l'interface, le confinement peut donc ralentir les phénomènes de corrosion [Nesi11, Kedd4].

• **Apport des réactifs cathodiques en milieu confiné**

Pour comprendre l'influence du confinement sur l'apport des réactifs cathodiques, les cas correspondant aux milieux de type 1 et de type 2 (Fig. 2.13) sont détaillés ci-dessous.

Milieu de type 1

Dans un milieu confiné de type 1, le transport de toutes les espèces dissoutes consommées à l'interface est d'autant plus limité que l'épaisseur du film d'électrolyte est mince. Dans ce type de milieu, l'électrolyte confiné au regard d'un métal qui se corrode est donc d'autant plus pauvre en réactifs cathodiques (eau exceptée) que le confinement est important [Song4, Rouss1-2, Kedd4]. Ainsi, en cas de contrôle cathodique de la cinétique de corrosion, cet appauvrissement peut diminuer les vitesses de corrosion par rapport à une situation de plein bain. Cette diminution, d'autant plus significative que l'épaisseur des films d'électrolyte est faible, a notamment été modélisée par Song et coll. dans le cas de la corrosion des aciers sous un revêtement partiellement décollé en présence d'oxygène dissous [Song6-7].

Milieu de type 2

Dans le cas d'un film d'électrolyte exposé à un gaz contribuant directement (O_2) ou indirectement (cas du CO_2 qui forme H^+ par le biais de l'équilibre carbonique cf. II.1, II.2 et II.3.3) aux réactions cathodiques, il convient de distinguer le cas des réactifs cathodiques issus de ce gaz du cas des réactifs cathodiques qui ne le sont pas.
Dans le cas de ces derniers, le raisonnement développé plus haut pour les milieux de type 1 reste en effet entièrement valable.
En revanche, l'apport des réactifs cathodiques issus du gaz sera d'autant moins limité en milieu confiné que l'épaisseur du film de liquide recouvrant le métal sera faible (cf. Fig. 2.13). Il deviendra ainsi supérieur à celui existant dans une situation de plein bain pour des épaisseurs de film d'électrolyte inférieures à celles des couches de diffusion-convection naturelles [Cox1, Nish2, Rem1].
Ainsi, contrairement au cas des milieux de type 1, une accélération des vitesses de corrosion peut être constatée ou calculée dans les milieux de type 2 lorsque l'épaisseur du film d'électrolyte diminue [Song2, Fiau1, Yama1, Strat1]. C'est le cas notamment pour la corrosion en milieu aéré lorsque la vitesse de corrosion est contrôlée par la vitesse de

réduction de O_2 [Zhan3]. Une telle accélération n'est cependant pas observée à l'état stationnaire dans le cas particulier de la corrosion en milieu confiné contenant du CO_2 dissous (voir paragraphe II.3.3).

Conclusion

En milieu confiné, l'accumulation des produits des réactions interfaciales peut influer de façon directe sur les vitesses de corrosion des métaux en augmentant le pH du milieu dont dépendent les réactions cathodiques et anodiques. Elle peut également déterminer ces vitesses de façon indirecte en changeant les propriétés de protection des dépôts de corrosion formés à l'interface. La littérature révèle par ailleurs que le taux de confinement d'un milieu peut également influer sensiblement sur la vitesse d'apport des réactifs cathodiques nécessaires à la corrosion.

La plupart des réactions (hétérogènes et homogènes) intervenant lors de la corrosion d'un métal étant à la fois cinétiquement dépendantes du pH et susceptibles de faire varier celui-ci [Song1, John1, VanH1], il existe une interdépendance très forte entre les différents paramètres d'un système électrochimique confiné (géométrie, pH, cinétique des réactions hétérogènes et homogènes). Dans le cas particulier des phénomènes de corrosion en milieu confiné contenant du CO_2 dissous (cf. II.3.3), cette interdépendance sera mise en évidence quantitativement dans la partie VI.2 du présent manuscrit.

II.3.3 Corrosion en milieu confiné contenant CO_2 dissous

Les considérations générales développées dans la partie II.3.2 s'appliquent bien évidemment au cas particuliers des milieux confinés contenant du CO_2 dissous tels que l'annulaire des conduites pétrolières flexibles. Ainsi, toutes conditions égales par ailleurs (T, P_{CO_2}, composition initiale de l'électrolyte), il est désormais bien admis que le comportement vis-à-vis de la corrosion des aciers présents dans de tels milieux peut diffèrer radicalement de celui observé en plein bain [Ropi1, Tara1-2, Desa1]. Il fut notamment établi que les pH tout comme les vitesses de corrosion mesurées dans ces milieux dépendaient largement du rapport V/S entre le volume d'électrolyte et la surface métallique exposée [Ropi1]. Ainsi, lorsque ce rapport décroît, les vitesses de corrosion expérimentales diminuent systématiquement tandis que les pH mesurés augmentent [Rop1, Tara1-2, Desa1, Rubi1].

Les vitesses de corrosion des fils d'armures présents dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles (rapport V/S égal à 0,03 $mL.cm^{-2}$ en moyenne) sont donc très faibles au regard de celles mesurées en plein bain pour ce type de matériaux (acier faiblement allié). En général, les études réalisées en laboratoire dans des environnements simulant l'annulaire rapportent des vitesses de corrosion inférieures de 2 à 3 ordres de grandeur à celles prévues par les modèles classiques [Nors1, DeWa2]. Ropital et coll. [Ropi1] ont notamment démontré qu'à 20°C la vitesse de corrosion d'un acier faiblement allié immergé dans une solution saturée en CO_2 (P_{CO_2} =1 bar) peut être réduite de 2 mm/an à 5 µm/an lorsque le rapport V/S passe de 100 à 0,25 $mL.cm^{-2}$. Ces résultats s'accordent bien avec la durée de vie importante des flexibles Technip actuellement en service (armures typiquement de 3 à 5 mm d'épaisseur avec des durées de vie supérieures à 10 ans). Ces vitesses de corrosion faibles en milieu confiné contenant du CO_2 s'expliqueraient par un blocage de la surface active de l'acier par un film de sidérite ($FeCO_3$) protecteur selon Ropital et coll. [Ropi1] et Nesic et coll. [Nesi11]. D'un point de vue théorique, l'effet favorable du confinement sur le développement de tels dépôts protecteurs est par ailleurs fortement suggéré dans la littérature [VanH1, Dugs1, John1] (cf. II.2.3.c).

Par ailleurs, les pH mesurés dans les milieux confinés contenant CO_2 tels que l'annulaire des conduites pétrolières flexibles sont relativement élevés [Ropi1, Tara1-2, Desa1, Rubi1]. Ainsi, pour des rapports V/S inférieurs à 1,4 $mL.cm^{-2}$, à 20°C sous 1 bar de CO_2, Ropital et coll. [Ropi1] ont mesuré des pH supérieurs à 6. En comparaison, dans les mêmes conditions de température et de pression, le pH de saturation en Fe (II) prévu par les modèles thermodynamiques tel que CORMED [Boni1, Crol7] est de 5,3 (voir principe des calculs dans la partie II.1.2). Il est également rapporté que la valeur du pH mesuré en milieu confiné augmente lorsque le rapport V/S diminue. Ropital et coll. [Ropi1] rapportent également que ces pH élevés sont associés à une sursaturation du milieu en ions Fe (II) (*i.e.* concentration en Fe (II) supérieure à la concentration d'équilibre thermodynamique). De tels phénomènes de sursaturation avaient également été observés par Dugstad et coll. [Dugs1] dans un réacteur de rapport V/S égal à 4 mL/cm^2. Ces phénomènes de sursaturation sont généralement expliqués par la faible vitesse de précipitation de la sidérite [John1, VanH1, Dugs1]. Ils demeurent, tout comme la dépendance empirique du pH au rapport V/S en milieu confiné contenant du CO_2 dissous, totalement imprévisibles à l'aide de modèles thermodynamiques [Boni1].

Si certains modèles ont été développés afin de prendre en compte l'influence du confinement sur les phénomènes de corrosion en présence de CO_2 dissous (cf. II.2.4), les mécanismes généraux qui lient pH, vitesse de corrosion, confinement et concentration en Fe (II) demeurent

néanmoins très mal compris [Nesi10-11,15, Rubi1, Tara1-2, Desa1, Ropi1, Song1,3]. Ainsi, à l'heure actuelle, il n'existe pas de modèle réellement adapté à la description et à la prévision des caractéristiques physico-chimique des milieux confinés contenant du CO_2 dissous tel que l'annulaire des conduites pétrolière flexibles.
Par ailleurs, du fait des limitations des dispositifs expérimentaux utilisés par le passé, aucune étude de corrosion n'a pu être réalisée à notre connaissance en laboratoire dans des conditions réellement représentatives de celles rencontrées dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles (taux de confinement de l'ordre de 0,03 $mL.cm^{-2}$ et apport local de gaz dans la zone confinée).

Conclusion

Les phénomènes de corrosion en milieu confiné contenant du CO_2 dissous demeurent finalement relativement peu étudiés et assez mal compris. Cette méconnaissance semble tenir à la fois d'un manque d'études fondamentales sur le sujet et aux limitations des dispositifs expérimentaux développés par le passé (cf. II.3.1). En pratique, ce manque relatif de connaissance se traduit par l'absence de modèle réellement adapté à la description de la situation rencontrée dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles ($V/S = 0,03\ mL.cm^{-2}$). A ce jour, l'utilisation de modèles extrêmement conservateurs (modèles thermodynamiques pour le calcul du pH notamment) a donc pour conséquence une surestimation de la sévérité des conditions rencontrées dans l'annulaire de ces conduites.

II.3.4 Mesures d'impédances en milieu confiné

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) [MacD1, Gabi1] est une méthode particulièrement adaptée à l'étude des mécanismes réactionnels. Contrairement aux méthodes stationnaires qui ne donnent accès qu'à la vitesse du plus lent des processus se déroulant à l'électrode, la SIE permet, sous certaines conditions, d'identifier les différentes étapes réactionnelles intervenant dans un mécanisme [Gabi1]. Elle se prête également particulièrement bien à la modélisation. Très utile pour l'étude de la corrosion, cette méthode a déjà largement contribué à améliorer la compréhension des mécanismes de corrosion du fer et des aciers [Schw2, Kedd5, Kedd1-2].

La SIE constitue également un outil puissant pour l'étude des phénomènes de transport de matière des espèces électroactives au voisinage d'une électrode. En travaillant sur microélectrode, Gabrielli. et coll. [Gabi2] ont notamment récemment montré l'intérêt d'utiliser cette technique afin de caractériser le transport de matière particulier (cf. II.2) des espèces dissoutes dans une cellule à couche mince cylindrique (cf. II.3.1.b).
Notre travail a pour ambition de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion des aciers dans des milieux confinés dans lesquels le transport de matière est susceptible de jouer un rôle primordial (cf. II.3.2, II.3.3). La SIE s'est ainsi imposée naturellement comme une technique expérimentale privilégiée au cours de cette thèse (cf. chapitres IV et V).
Paradoxalement, très peu d'études [Fiau1, Kedd3-4, Gabi2] ont mis en œuvre cette technique dans des milieux confinés tels que les cellules à couche mince (cf. II.3.1 et III). La littérature nous révèle cependant que le confinement géométrique d'une électrode est susceptible d'avoir une grande influence sur l'impédance mesurée. Cette influence serait liée à la fois à des effets de transport de matière [Jaco1, Gabi2] et à des effets de distribution de potentiel [Kedd3]. Ces deux points importants pour la compréhension des spécificités des mesures d'impédance en milieu confiné sont détaillés successivement ci-dessous.

Impédance de transport de matière en milieu confiné

En milieu confiné, le transport de matière des espèces électroactives s'effectue généralement par diffusion (cf. II.3.2.a). L'impédance associée au transport de ces espèces est donc une impédance de diffusion [Diar1, Jacob1] qui peut être calculée à partir des lois de Fick (Eqs. (II.29) et (II.30)). D'un point de vue général, cette impédance dépend des conditions aux limites imposées par les caractéristiques du milieu considéré (géométrie et nature des parois) [Jaco1, Bisq1-3, Cont1-3, Buck1]. Comme l'a démontré Bisquert [Bis1-2], elle peut également être modifiée par l'existence d'une éventuelle distribution des constantes de temps dans la couche d'électrolyte recouvrant l'électrode. Le déroulement de réactions chimiques homogènes couplées aux phénomènes de transport peut aussi influencer les caractéristiques de cette impédance [Cont1-3].
Si le transport de matière est supposé unidimensionnel (modèles 1D), l'impédance de diffusion d'une espèce contenue dans un milieu confiné admet généralement une expression analytique [Jaco1]. Le calcul de cette impédance est en particulier très simple lorsque le transport est uniquement normal à la surface d'une électrode plane [Jaco1, Diar1] (cf.

également la partie IV.2). Ce type de transport est rencontré par exemple de façon concrète dans le cas d'électrode recouverte d'un film mince de polymère [Gabi3].
En revanche, dans le cas d'une cellule à couche mince cylindrique, le transport de matière des espèces dissoutes est théoriquement bidimensionnel (cf. II.3.2) et le calcul de l'impédance de diffusion ne peut se faire que numériquement [Gabi2]. A notre connaissance, ce type d'impédance n'a cependant jamais été mesuré expérimentalement dans une cellule à couche mince cylindrique classique comprenant une électrode de plusieurs millimètres de diamètre. Il l'a été en revanche très récemment par Gabrielli et coll. [Gabi2] sur une microélectrode (10 µm de diamètre) confinée dans une cellule à couche mince cylindrique de 50 µm de diamètre réalisée à l'aide d'un microscope électrochimique (SECM) [Bard2]. Ces auteurs ont montré à cette occasion qu'en plus de la diffusion sphérique classiquement observée sur microélectrode, la diffusion radiale existant dans la cellule contribuait à l'impédance de transport mesurée. Cette contribution apparaît sur leurs diagrammes d'impédance sous la forme d'une boucle capacitive basse fréquence dont les caractéristiques dépendent de la géométrie de la cellule (épaisseur et rapport du rayon de l'électrode sur le rayon total de la zone confinée notamment). Ces résultats, en accord avec leur modèle théorique, montrent bien à quel point le confinement est susceptible d'influer sur l'impédance de transport de matière mesurée dans une cellule à couche mince. Ils mettent également bien en évidence les limites de la simplification introduites par les modèles 1D. En effet, comme le montrent ces auteurs, l'utilisation de ces modèles, qui négligent par nature le transport radial, peut conduire à un calcul inexact de l'impédance dans les cellules à couche mince cylindrique.

Contribution de la chute ohmique dans les cellules à couche mince

A l'occasion de travaux relatifs à l'étude de la corrosion de différents matériaux métalliques dans une cellule à couche mince, Keddam et coll. [Kedd3, Fiau1] ont montré que les diagrammes d'impédance mesurés dans une telle cellule pouvaient être très sensiblement modifiés par un effet de potentiel lié au confinement. Cette modification se traduit selon eux par un "écrasement" des diagrammes à haute fréquence. Ainsi, dans le cas du phénomène de transfert de charge pur étudié (résistance parallèle à une capacité de double couche), ces auteurs ont obtenu expérimentalement une phase limite haute fréquence égale à 45°, qui correspond donc à la moitié des 90° attendus pour ce type de processus. Cet effet fut attribué à l'existence d'une distribution radiale de potentiel, induite par la chute ohmique, dans le film d'électrolyte confiné à la surface de l'électrode. Il fut modélisé [Fiau1, Kedd3] à l'aide de

modèles du type ligne de transmission similaires à celui proposé par De Levie [DeLe1] pour décrire le cas des électrodes poreuses.
En raisonnant de façon linéaire et en négligeant du même coup la symétrie cylindrique de la cellule à couche mince, une expression analytique de l'impédance de l'électrode fut ainsi obtenue par application directe du modèle de De Levie [Kedd3, DeLe1]. Cette impédance fut également calculée en prenant réellement en compte la géométrie cylindrique de la cellule [Fiau1]. Dans ce cas cependant, l'impédance modifiée par la ligne de transmission a été calculée numériquement et aucune expression analytique n'a été proposée.

Conclusion

Le confinement d'un milieu est susceptible de modifier le transport de matière des espèces dissoutes au voisinage d'une électrode (cf. II.3.2.a). Dans le cas des cellules à couche mince cylindrique, ce confinement peut également induire une distribution radiale de potentiel dans le film d'électrolyte confiné à la surface de l'électrode. Ces deux effets peuvent avoir un large impact sur les diagrammes d'impédances mesurés en couche mince. Mal pris en compte, ils sont donc susceptibles de fausser l'interprétation en termes de mécanismes réactionnels des diagrammes obtenus en milieu confiné.
Actuellement, l'impédance de diffusion n'a jamais été étudiée dans une cellule à couche mince cylindrique classique comportant une électrode millimétrique. Par ailleurs, il n'existe pas, à notre connaissance, de modèle analytique permettant de décrire les phénomènes de distribution de potentiel radial dans les cellules à couche mince tout en prenant réellement en compte la géométrie généralement cylindrique de ce type de cellule.
Ainsi, certaines interrogations fortes subsistent quand à l'interprétation des diagrammes d'impédance en milieu confiné. Parce qu'il était nécessaire de lever celles-ci préalablement à l'étude de corrosion rapportée dans le chapitre V du présent mémoire, une étude théorique de l'impédance de diffusion mesurée dans une cellule à couche mince a été menée dans le cadre de cette thèse. Cette étude est rapportée dans la partie IV.

II.3.5 Conclusion de la partie II.3.

L'étude des phénomènes de corrosion en milieu confiné requiert l'utilisation de dispositifs expérimentaux spécifiques. Les dispositifs proposés pour cela dans la littérature sont de deux types: les cellules de corrosion atmosphérique et les cellules à couches minces. Ces dernières, lorsqu'elles comportent un système d'apport local de gaz [Fiau], offrent une configuration très similaire à la situation rencontrée dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles. Elles ont donc été retenues comme les dispositifs expérimentaux les plus adaptés à l'étude de notre problématique. Cependant, l'analyse bibliographique a révélé la nécessité de développer pour ces cellules des procédures de positionnement plus fiables que celles qui existent actuellement (cf. chapitre III).

Le confinement d'un milieu corrosif influe sur les phénomènes de corrosion des métaux. Cet effet de confinement semble essentiellement lié à une modification du transport de matière des espèces dissoutes au voisinage du métal qui se corrode. Cette modification a pour effet d'affecter la chimie locale de la solution confinée (pH et concentration en cations métalliques notamment) et la vitesse d'apport des réactifs cathodiques à l'électrode. La conséquence visible de cette spécificité des milieux confinés est la dépendance des vitesses de corrosion au taux de confinement du milieu.

Dans le cas des milieux confinés contenant du CO_2 dissous, cet effet de confinement aboutit à une situation tout à fait particulière en comparaison de celle rencontrée en plein bain. Il se traduit par de faibles vitesses de corrosion, des pH relativement élevés, des phénomènes de sursaturation en Fe(II) ainsi que par une dépendance des trois paramètres précédents au rapport V/S du milieu. Cette situation demeurent peu étudiée en laboratoire et assez mal comprise d'un point de vue théorique (cf. II.3.3). Dans le cas de l'annulaire des conduites pétrolières flexibles, il n'existe donc pas de modèle physico-chimique réellement adapté à la description de ces phénomènes de corrosion en milieu confiné contenant du CO_2 dissous. Une étude expérimentale et théorique de cet effet de confinement a donc été menée dans le cadre de cette thèse (respectivement chapitre V et partie VI.2).

Enfin, la spectroscopie d'impédance électrochimique apparaît comme une méthode expérimentale particulièrement adaptée à notre étude. En milieu confiné, l'interprétation de la mesure de l'impédance d'une électrode doit cependant tenir compte spécifiquement d'effets de transport de matière et d'effets de distribution de potentiel. Ces effets doivent donc être

évalués indépendamment du mécanisme électrochimique étudié à l'aide de cette technique en milieu confiné (cf. chapitre IV).

II.4 Conclusion de la partie II

Bien que fréquents dans le domaine de l'industrie pétrolière, les phénomènes de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous demeurent fondamentalement mal compris. Il apparaît cependant clairement que le caractère acide des solutions aqueuses contenant du CO_2 dissous ne peut expliquer à lui seul les phénomènes de corrosion observés en présence de ce gaz dissous. Ainsi, les vitesses de corrosion des aciers sont généralement plus importantes dans une solution contenant du CO_2 dissous que dans une solution d'acide fort de même pH.

Selon de nombreux auteurs, cette augmentation des vitesses de corrosion s'expliquerait par une contribution du CO_2 dissous à la réaction cathodique de dégagement de H_2. La nature précise de cette contribution demeure néanmoins extrêmement controversée.

Pour Nesic et coll. [Nesi2-4], la présence de CO_2 dissous affecte également la cinétique de dissolution anodique des aciers. Cependant, de nombreux auteurs considèrent que le CO_2 dissous n'intervient pas au cours de cette réaction de dissolution qu'ils assimilent simplement à celle du fer en milieu acide.

Il semble que la nature des dépôts de corrosion contrôle très fréquemment les cinétiques de corrosion en présence de CO_2 dissous. Le rôle protecteur des dépôts de sidérite (isolant électronique) est ainsi très fréquemment rapporté dans la littérature. Cet effet protecteur consisterait essentiellement en un blocage de la surface active de l'acier associé à une inhibition du transport de matière au voisinage de cette dernière. Au contraire, l'accumulation de cementite non dissoute à la surface d'un acier est susceptible d'avoir un effet aggravant vis-à-vis de la corrosion en favorisant les phénomènes de couplage galvanique et une acidification interne des dépôts de corrosion.

En milieu confiné, la modification du transport de matière induite par le confinement peut avoir une très large influence sur les vitesses de corrosion observées et les pH des solutions corrosives. Lorsque le rapport V/S diminue dans les milieux confinés contenant du CO_2 dissous, cet effet de confinement se traduit par une diminution importante des vitesses de corrosion et par une hausse des pH et des concentrations en Fe(II) dissous.

L'étude de cet effet de confinement, encore mal connu, requiert l'utilisation de méthodes expérimentales adaptées. Les cellules à couche mince peuvent en particulier être utilisées pour

simuler le confinement géométrique d'une interface tout en permettant un apport local en gaz vers celle-ci. Bien qu'elles requièrent certaines améliorations en termes de précision géométrique, elles apparaissent comme un moyen d'étude adapté à notre problématique. Les mesures d'impédance peuvent être utilisées afin d'étudier les mécanismes de corrosion en milieu confiné. L'interprétation de telles mesures semble cependant nécessiter la prise en compte d'effets spécifiquement liés au confinement tels que le transport radial de matière et une possible distribution radiale de potentiel au voisinage de l'électrode.
Enfin, même si les solutions corrosives contenant du CO_2 dissous sont fréquemment décrites à l'aide d'une approche thermodynamique (cf. II.1), cette approche possède ses limites car elle ne prévoit pas de nombreux phénomènes observés en milieu confiné. Par exemple, la sursaturation en Fe(II) des solutions corrosives, la co-déposition de sidérite et de Mackinawite observée parfois en présence de CO_2 et d'H_2S (cf. annexe A.1) et l'évolution du pH avec le rapport V/S des milieux confinés ne sont absolument pas prévues par la thermodynamique.

Dans ce contexte, une nouvelle cellule à couche mince permettant d'étudier les phénomènes de corrosion sous confinement a été développée (cf. chapitre III). La structure de l'impédance mesurée dans cette cellule a été étudiée théoriquement et expérimentalement dans un second temps (chapitre IV). Cette cellule a ensuite permis de réaliser des mesures expérimentales inédites, d'impédances essentiellement, durant la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO_2 dissous (cf. chapitre V). Par ailleurs, la nature de la contribution cathodique du CO_2 dissous a été étudiée (cf. partie VI.1) et un modèle cinétique a finalement pu être proposé pour décrire les caractéristiques physico-chimiques des milieux confinés contenant du CO_2 dissous tel que l'annulaire des conduites pétrolières flexibles (cf. partie VI.2).

III. Développement d'un nouveau dispositif expérimental pour l'étude de la corrosion métallique en milieu confiné

Aucun des montages expérimentaux proposés dans la littérature pour l'étude des phénomènes de corrosion en milieu confiné ne permet d'associer à la fois un apport local de gaz dans la zone confinée et un contrôle géométrique rigoureux (cf. partie II.3.1). Ces deux points étant particulièrement importants dans le cadre de notre étude, un des aspects majeurs de ce travail de thèse fût la réalisation d'un tel montage. Ce dispositif expérimental, inspiré de celui proposé par Fiaud et coll. [Fiau1], a été développé sur le principe des cellules à couche mince décrit dans la partie II.3.1.b. Par ailleurs, afin de garantir un contrôle précis de la géométrie de cette nouvelle cellule, une méthode de positionnement originale, basée sur l'utilisation de mesures d'impédance à haute fréquence (résistance d'électrolyte), a également été développée dans le cadre de cette thèse.

Le présent chapitre a pour objectif de présenter cette nouvelle méthodologie expérimentale adaptée à l'étude des phénomènes de corrosion en milieu confiné. Les différents résultats expérimentaux relatifs à la validation de cette méthodologie seront également rapportés et discutés.

III.1 Description du montage d'électrochimie en couche mince

Un schéma du montage proposé est présenté sur la figure 3.1. Le principe de base de ce montage est celui des cellules à couche mince (cf. II.3). Il consiste à confiner à l'aide d'une paroi étanche et isolante un film mince d'électrolyte à la surface de l'électrode de travail. Dans cette cellule à couche mince, la zone confinée est comprise entre deux cylindres de même diamètre (30 mm) se faisant face (cf. Fig. 3.1).

Le cylindre supérieur (cylindre creux en plexiglas ou cylindre plein en PTFE) constitue la partie dite « inerte » du montage. La base inférieure de ce cylindre est une paroi étanche à l'eau et isolante qui fait face à l'électrode de travail.

Afin de permettre un apport continu en gaz dans la couche d'électrolyte confinée à la surface de l'électrode de travail, la partie inerte de la cellule est constituée d'un tube en plexiglas comblé à son extrémité basse par un fritté métallique poreux (diamètre 12 mm) recouvert d'une membrane en PTFE (35 µm d'épaisseur ; Prolabo) hydrophobe et perméable au gaz (cf. Fig. 1.1). Ce système d'apport de gaz simple, développé suivant une idée initialement proposée par Fiaud et coll. [Fiau1], est présenté sur la figure 3.2.

Selon les cas étudiés (voir par exemple l'étude de l'impédance de diffusion en milieu confiné chap. IV), la base de la partie inerte peut également être rendue imperméable au gaz : on utilise dans ce cas comme partie inerte un cylindre plein en PTFE (cf. Fig. 3.3).

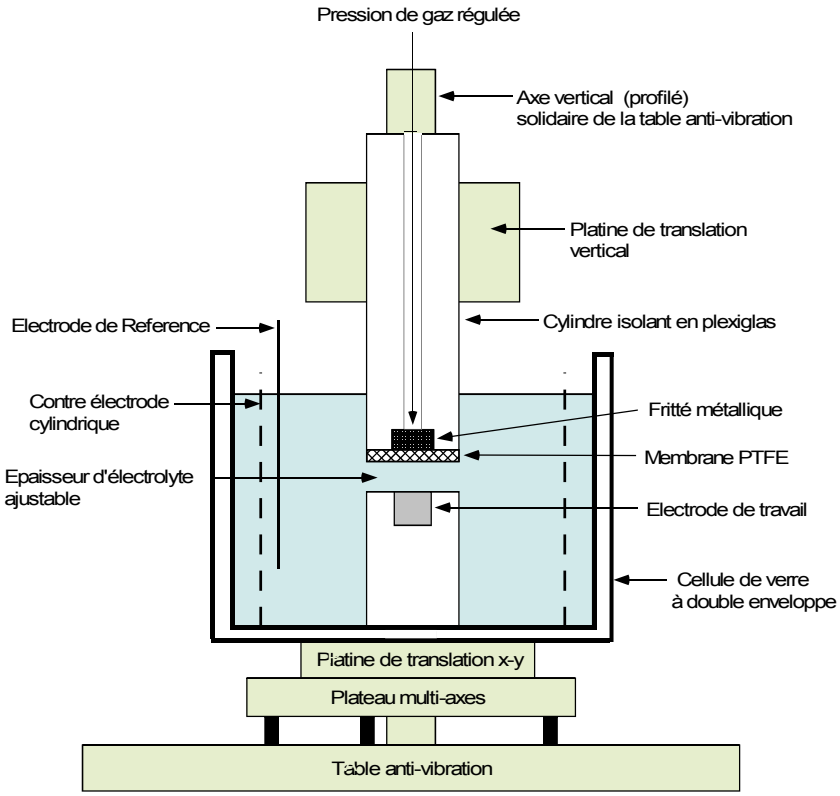


Fig. 3.1 : Schéma de principe de la cellule à couche mince

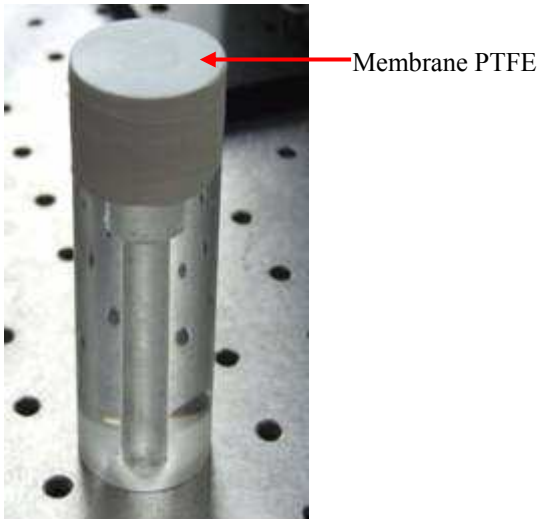


Fig. 3.2.a: Système d'apport de gaz (vue en perspective)

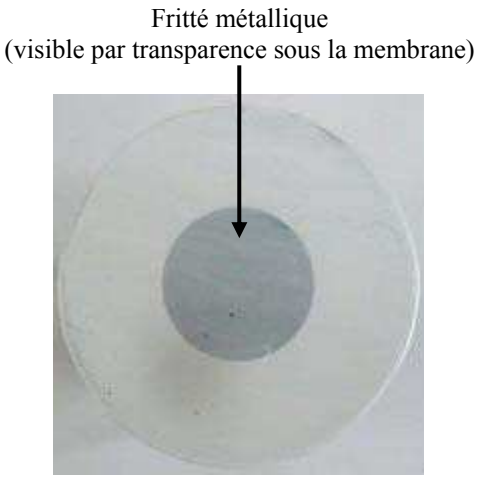


Fig. 3.2.b: Système d'apport de gaz (vue de dessus)

Comme l'illustre la figure 3.3, le cylindre qui constitue la partie dite « inerte » du montage est attaché à un système de micro-positionnement. Ce système est composé d'une platine de translation (MUMR 8.25 Newport) entraînée par une vis micrométrique (DMH1 Newport). Il permet de translater la partie inerte selon l'axe vertical défini par un profilé (X95 Newport) qui est fixé sur une table anti-vibration (M-IG Newport ; cf. Fig 3.5). La sensibilité de ce système de positionnement est de 2 µm, la déviation angulaire maximale durant le déplacement est inférieure à 200 µrad.

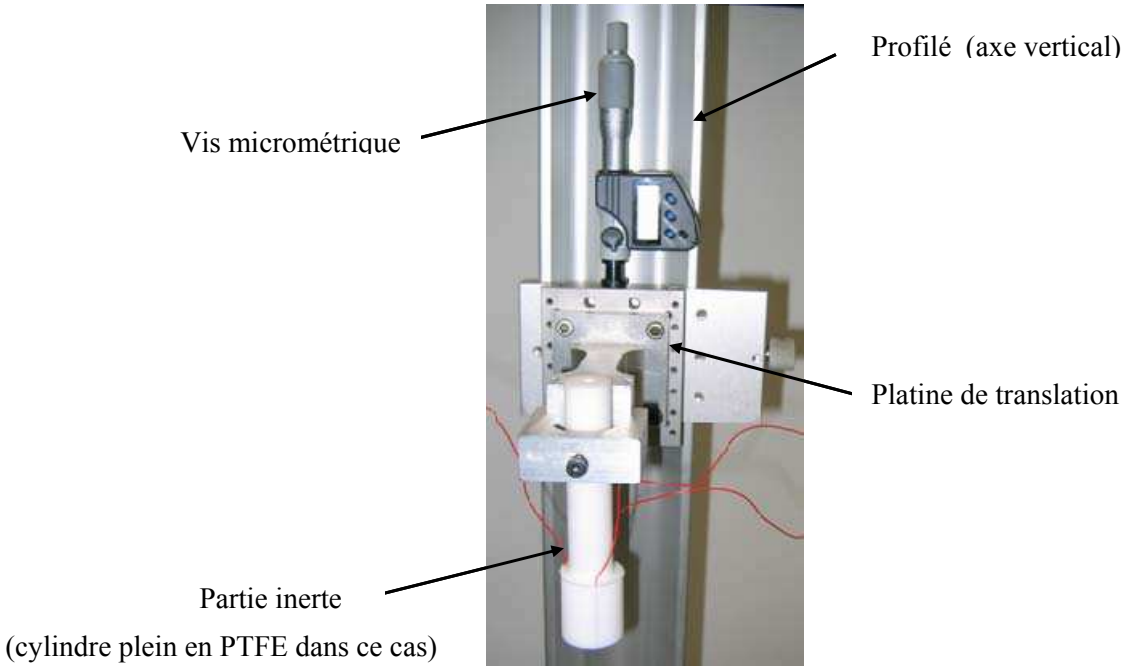


Fig. 3.3 : Photographie de la partie haute du montage
(partie inerte, système de micro positionnement vertical et profilé)

Faisant face à la base de la partie inerte (Fig. 3.1), l'électrode de travail est la section droite d'un cylindre métallique de 5 mm ou 10 mm de diamètre. Cette électrode est centrée dans un porte-échantillon isolant en PVC qui constitue le cylindre inférieur du montage (cf. Fig. 3.4). Elle est entourée de trois électrodes de platine (sections droites de fils de 1 mm diamètre) que nous appellerons sondes platine. La fonction de ces sondes sera détaillée dans la partie III.2. L'étanchéité au bord des différentes électrodes est obtenue par application successive d'une peinture cataphorétique et d'une résine epoxy (Buehler). La figure 3.4 est une photographie de l'arrangement de ces quatre électrodes après polissage.

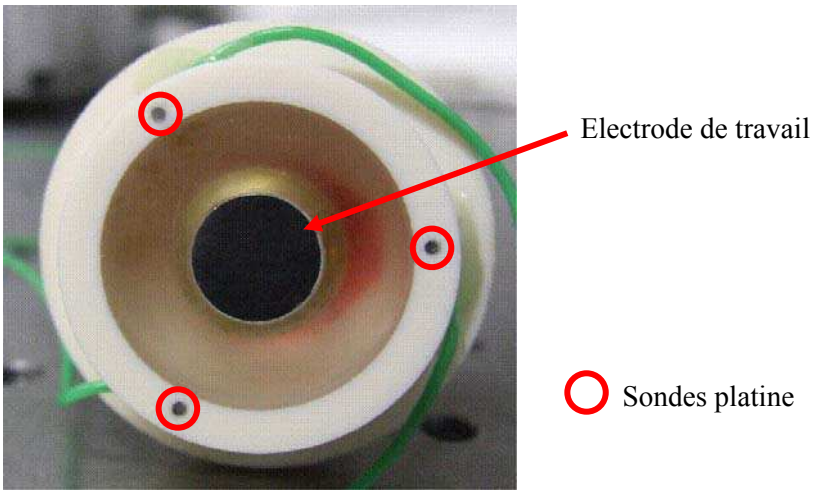


Fig. 3.4 : Photographie de l'arrangement de quatre électrodes formé par l'électrode de travail et les trois sondes platine.

Le porte-échantillon contenant l'électrode de travail et les trois sondes platine est solidaire de la cellule en verre à double paroi contenant l'électrolyte (cf. Figs. 3.1 et 3.6). Cet ensemble appelé « partie basse du montage » est attaché à un système de micro-positionnement. Ce système de micro-positionnement comprend trois éléments (cf. Fig. 3.5): deux platines de translation et un plateau tangent.

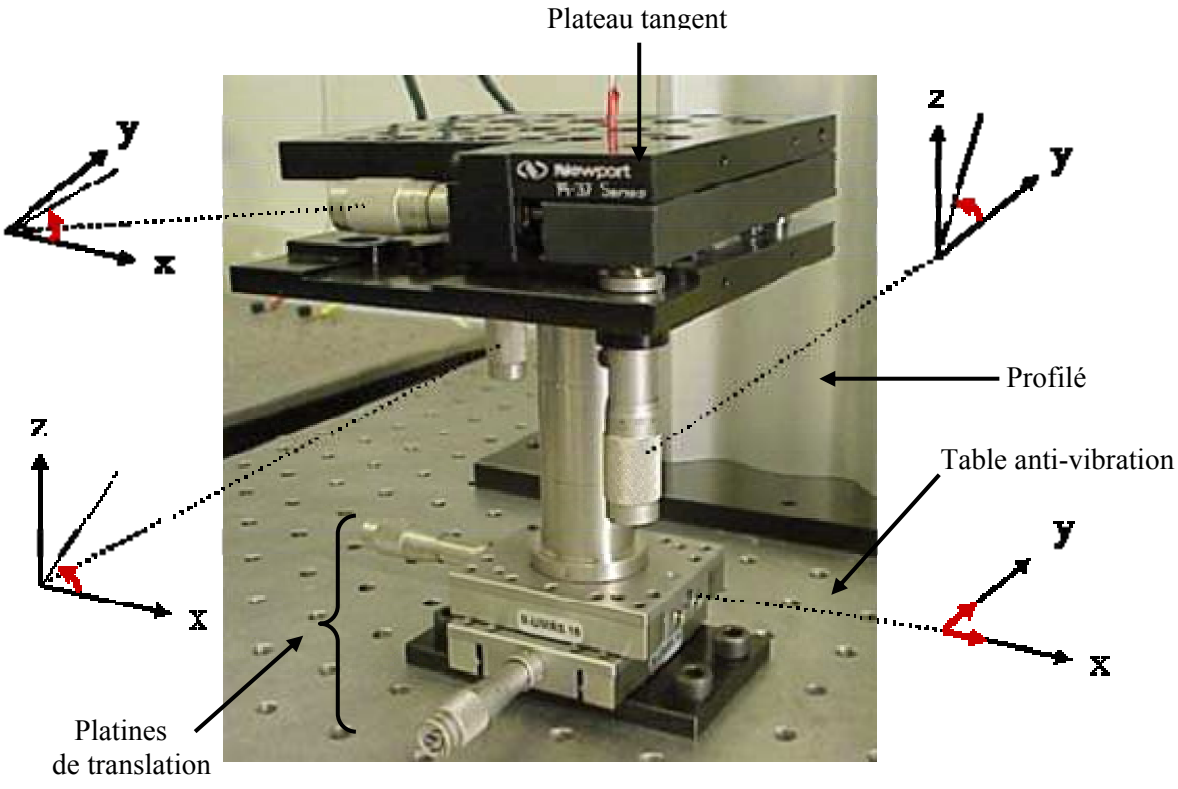


Fig. 3.5 : Photographie du système de positionnement inclus dans la partie basse du montage

Les deux platines de translation (MUMR 5.16 Newport) sont entraînées chacune par une vis micrométrique (BM11.16 Newport). Ces platines, montées orthogonalement l'une par rapport à l'autre sur la table anti-vibration, permettent la translation de la partie basse du montage dans le plan défini par cette table. Selon le fabricant, la sensibilité de ces deux platines est de 1 µm, la déviation angulaire maximale durant le déplacement est inférieure à 200 µrad.

Le plateau tangent (M37 Newport) possède trois degrés de liberté angulaires. La précision des réglages angulaires est de 10 µrad selon le fabricant. Ce plateau, attaché aux platines de translation, permet d'orienter librement la surface de l'électrode de travail dans l'espace.

L'assemblage des différents éléments précédemment décrits, complété d'une électrode de référence et d'une contre électrode immergées dans l'électrolyte localisé à l'extérieur de la zone confinée permet d'aboutir au montage qui est présenté sur les figures 3.1 et 3.6. Ces deux électrodes ont été placées en dehors de la zone confinée. Cette configuration permet en particulier d'éviter que la réaction s'effectuant à la contre électrode puisse affecter la composition chimique du film de liquide confiné à la surface de l'électrode de travail.

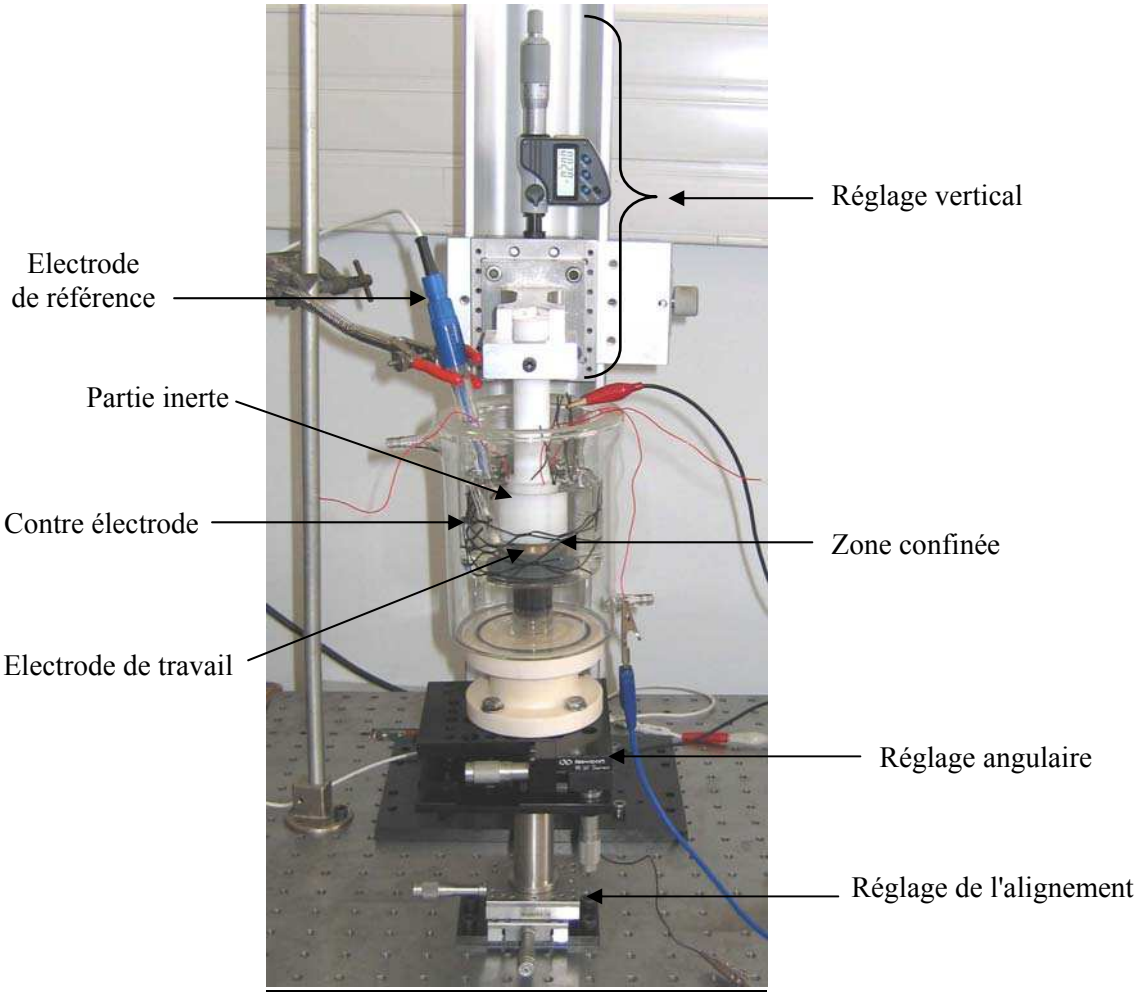


Fig. 3.6 : Photographie du montage d'électrochimie en couche mince

Grâce à la combinaison des différents systèmes de micropositionnement décrits plus haut, le montage expérimental proposé permet un réglage géométrique complet des angles et de l'épaisseur du film liquide confiné à la surface de l'électrode de travail. Il se distingue sur ce point de la plupart des montages décrits dans la littérature par la possibilité de réglage angulaire qu'il offre à l'expérimentateur. Il inclut également un système conçu pour permettre un apport de gaz continu au sein de la zone confinée de la cellule. Afin d'exploiter au mieux les possibilités de réglage géométrique offertes par ce montage, une procédure de positionnement originale a été développée dans le cadre de cette thèse. La description de celle-ci et le compte rendu des expériences de validation du montage proposé font l'objet de la partie suivante.

III.2 Méthode de positionnement et validation du montage

La procédure de positionnement classiquement utilisée dans les cellules à couche mince ne permet pas de garantir un contrôle précis de la géométrie (parallélisme et épaisseur moyenne) de la couche de liquide confinée à la surface de l'électrode (cf. II.3.1.c). L'amélioration de la précision géométrique de ces cellules passe donc par le développement de nouvelles procédures de contrôle du positionnement. Dans le cadre de cette thèse, un effort particulier fut porté sur ce thème. Après diverses tentatives infructueuses (contact électrique, caméra, laser…), une méthode de contrôle du positionnement basée sur une mesure d'impédance haute fréquence (mesure de résistance d'électrolyte) a pu être mise en place. La présente partie a pour objectif de présenter cette nouvelle méthode de positionnement ainsi que les différents résultats expérimentaux relatifs à la validation du montage d'électrochimie en couche mince et du système d'apport de gaz proposés (cf. III.1).

III.2.1 Procédure expérimentale

Toutes les expériences reportées dans la présente partie ont été réalisées à l'aide de la cellule décrite sur la figure 3.1 dans une solution de K_2SO_4 0,01 M. Un disque en acier inoxydable AISI 316 L de 10 mm de diamètre a servi d'électrode de travail (composition en annexe A.2). Une Electrode Standard au Sulfate (ESS) et une large grille de platine ont été utilisées respectivement comme électrode de référence et contre électrode.

Lors des mesures, la face arrière de la membrane PTFE utilisée dans le système d'apport de gaz (cf. III.1) est en contact avec l'air ambiant afin de permettre un apport local de ce mélange gazeux dans la couche d'électrolyte confinée.
Afin de contrôler la géométrie de la cellule à couche mince (voir III.2.2), des mesures d'impédance haute fréquence (1 kHz) ont été réalisées successivement sur les différentes sondes platine situées à la périphérie de l'échantillon d'acier (cf. Fig. 3.4). Ces mesures ont été effectuées au potentiel libre des sondes avec une amplitude de perturbation égale à 10 mV.
Afin de quantifier l'efficacité du système d'apport de gaz, des courbes courant-tension stationnaires ont également été mesurées sur l'électrode d'acier inoxydable dans le domaine de la réduction d'oxygène. Ces courbes ont été tracées sous contrôle potentiostatique en imposant une vitesse de balayage de 1 $mV.s^{-1}$.
L'ensemble de ces mesures électrochimiques a été réalisé à l'aide d'un dispositif tout à fait classique composé d'un analyseur de fonction de transfert Solartron 1250 et d'un potentiostat-galvanostat Solartron 1286 tous deux pilotés par un ordinateur.

III.2.2 Contrôle du positionnement par la méthode dite "des courbes d'approche multiples"

III.2.2.a Théorie

La possibilité d'utiliser la mesure de la résistance d'électrolyte R_e ($\Omega.cm^2$) comme moyen de contrôle du positionnement a été étudiée. Cette résistance d'électrolyte est définie comme la limite haute fréquence du module de l'impédance mesurée à une électrode soit:

$$R_e = \lim_{\omega \to \infty} \left(Z(\omega) \right) \qquad \text{(III.1)}$$

Avec Z ($\Omega.cm^2$) l'impédance mesurée à l'électrode et ω (s^{-1}) la fréquence.

Selon Newman [Newm1], la résistance d'électrolyte Re_{bulk} ($\Omega.cm^2$) mesurée en plein bain ($e \to \infty$ sur la figure 3.6) dépend à la fois de la conductivité de l'électrolyte et du rayon de l'électrode. Elle est en revanche indépendante de l'épaisseur de liquide recouvrant l'électrode. Par contre, dans le cas d'une électrode recouverte d'un film mince de liquide (e faible), la résistance d'électrolyte mesurée à l'électrode devient dépendante de l'épaisseur de ce dernier [Fiau1, Gabi2]. Dans une certaine gamme d'épaisseur, la relation liant R_e à e^{-1} est même linéaire d'après Keddam et coll. [Kedd3].

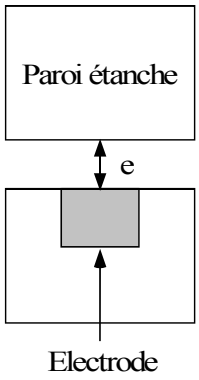


Fig. 3.6 : Schéma de principe d'une cellule à couche mince idéale

Cette propriété de la résistance d'électrolyte a déjà été mise à profit par Gabrielli et coll. [Gabi2] afin d'ajuster la distance entre la pointe d'une microélectrode et une paroi isolante. Cela se fait en pratique à l'aide de la méthode dite "des courbes d'approche": la paroi étanche de la cellule (cf. Fig. 3.6) est approchée pas à pas de la surface de l'électrode de travail à l'aide d'un système de micro positionnement. A chaque pas vertical, la résistance d'électrolyte est mesurée à l'électrode. L'évolution de l'admittance adimensionnelle Y_{adim} (Eq. (III.2)) en fonction de e est alors tracée ("courbe d'approche"). La position verticale du point de contact entre la paroi étanche et l'électrode apparaît alors sous la forme d'un plateau sur cette courbe (car e ne varie plus une fois le contact établi) et l'électrode peut être positionnée en conséquence à la distance voulue de la paroi étanche.

$$Y_{a\,dim}(e) = \frac{R_{e\,bulk}}{R_e(e)} \qquad \text{(III.2)}$$

avec $R_e(e)$ ($\Omega.cm^2$) la résistance d'électrolyte pour une épaisseur de liquide égale à e.

Le tracé d'une courbe d'approche unique ne permet pas de détecter une éventuelle erreur de parallélisme dans la cellule. Cependant, il apparaît théoriquement possible de déterminer et de quantifier une telle erreur en traçant en parallèle trois courbes d'approche en différents points de la zone confinée ("méthode des courbes d'approche multiples"). Cette possibilité a été étudiée dans le cadre de cette thèse grâce à l'introduction de trois sondes en platine en périphérie de l'électrode de travail (cf. partie III.1). Les résultats de cette étude sont rapportés dans le paragraphe suivant.

III.2.2.b Résultats expérimentaux

Dans une première étape, le réglage de la géométrie de la zone confinée a tout d'abord été effectué à l'aide d'une procédure classique (cf. II.3.1.c) et donc contrôlé uniquement visuellement. Suite à ce réglage géométrique préliminaire, la paroi étanche située dans la partie haute du montage a été approchée pas à pas de la surface de l'électrode de travail à l'aide du système de micro positionnement vertical (cf. Fig. 3.1). A chaque pas vertical, la résistance d'électrolyte a été mesurée successivement sur chacune des trois sondes platine. Le jeu de courbes d'approche (Y_{adim} en fonction de e ; cf. Eq. (III.2)) ainsi obtenu est présenté sur les figures 3.7 et 3.8. Sur ces figures, on notera que l'origine de l'axe des épaisseurs a été fixée arbitrairement à la position verticale du point de contact déterminé lors du réglage préliminaire (étape 2 sur la figure 2.10).

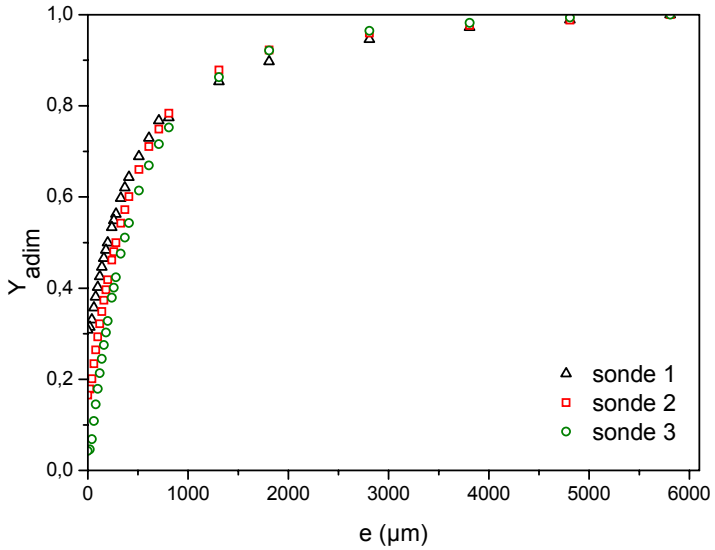


Fig. 3.7 : Courbes d'approche obtenues suite à la procédure de positionnement classique (cf. II.3.1.c)

Conformément à la théorie [Gabi2], les admittances d'électrolyte adimensionnelles augmentent expérimentalement (Fig. 3.7) avec l'épaisseur du film d'électrolyte et tendent asymptotiquement vers la valeur limite 1 aux larges épaisseurs de liquide (*i.e.* conditions de plein bain soit $R_e(e) = R_{e\ bulk}$). On remarque cependant que pour une valeur de e donnée, les valeurs d'admittances adimensionnelles mesurées sur les trois sondes platine diffèrent (Figs. 3.7 et 3.8). Ceci révèle l'existence d'une distribution de l'épaisseur du film d'électrolyte confiné dans la cellule à couche mince (cf. théorie partie III.2.2.a). Dans l'exemple présenté

sur les figures 3.7 et 3.8, la sonde 3 apparaît comme étant la plus proche de la paroi étanche de la cellule qui lui fait face (admittance la plus faible) tandis que la sonde 1 apparaît comme la plus éloignée de cette paroi (admittance la plus élevée).

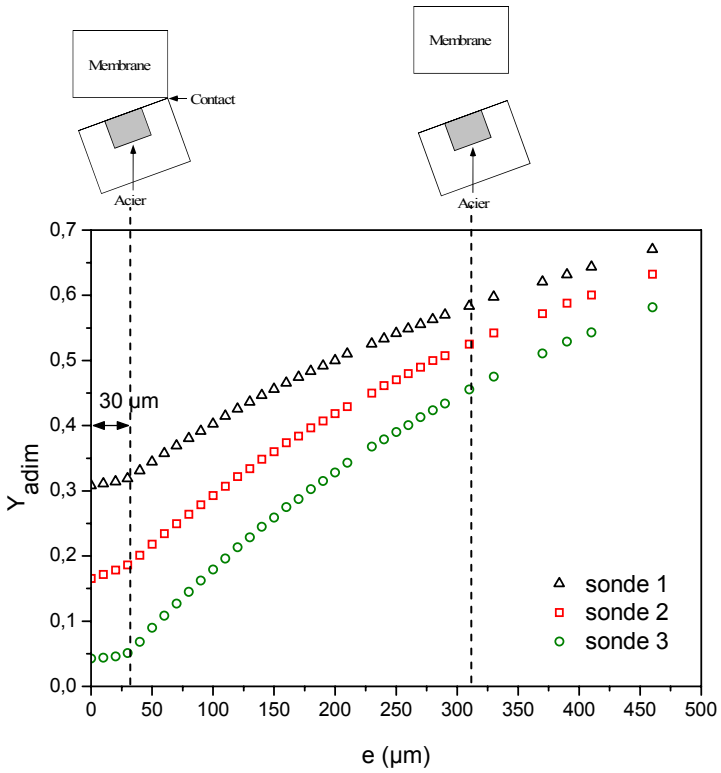


Fig. 3.8 : Agrandissement de la Fig. 3.7 pour les faibles épaisseurs d'électrolyte

Aux faibles épaisseurs (Fig. 3.8), une valeur limite d'admittance est également atteinte. Ce plateau bien défini est atteint par les trois courbes d'approche à la même valeur de *e*. Cette invariance de l'admittance avec la position verticale signifie que l'épaisseur de la colonne de liquide recouvrant chacune des électrodes est constante : cela peut-être attribuée sans ambiguïté à l'existence d'un point de contact entre la paroi supérieure de la cellule et la surface du porte-échantillon.

Ainsi, dans l'exemple choisi, la position verticale réelle du point de contact entre les deux parois de la cellule (étape 2 Fig. 2.10), mesurée par la méthode des courbes d'approche, est décalée de 30 µm par rapport à celle déterminée à l'aide de la procédure de positionnement classique (cf. II.3.1.c).

D'un point de vue qualitatif, les résultats discutés plus haut montrent clairement que la procédure de réglage géométrique classiquement utilisée dans les cellules à couche mince conduit à une erreur de positionnement (cf. II.3.1.c). Cette erreur découle à la fois d'une

distribution d'épaisseur d'électrolyte dans la zone confinée (erreur de parallélisme) et de l'incertitude existante lors de la détermination de la position verticale du point de contact entre la paroi étanche et la surface du porte-échantillon (étape 2 Fig. 2.10). Les figures 3.7 et 3.8 démontrent bien que la méthode des courbes d'approche multiples proposée dans ce travail permet la détection de cette erreur de positionnement.

Au-delà de cet aspect simplement qualitatif, la possibilité d'évaluer quantitativement l'erreur de positionnement existant dans une cellule à couche mince à l'aide de la méthode des courbes d'approche multiples a été étudiée. Pour ce faire, des courbes d'approche dites « corrigées » ont été tracées. Ces courbes ont été obtenues en translatant les courbes d'approche expérimentales le long de l'axe *e* et en fixant l'origine de cet axe à la coordonnée du point de contact réel entre la paroi étanche et la surface du porte-échantillon. Cette coordonnée est en effet calculable à l'aide de considérations trigonométriques [Remi1]. En choisissant un décalage approprié le long de l'axe e, une courbe d'approche unique est finalement obtenue (Fig. 3.9).

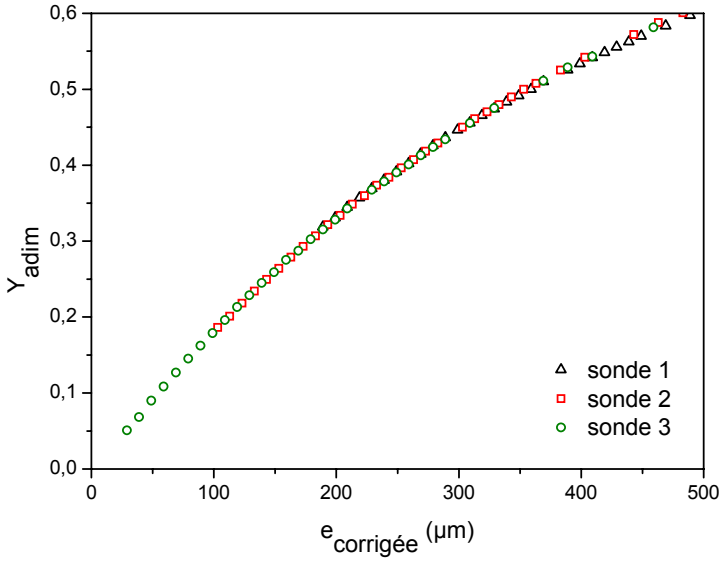


Fig. 3.9 : Courbe d'approche unique obtenue après correction de l'épaisseur

La courbe obtenue sur la figure 3.9 est très proche de la courbe théorique calculée par Gabrielli et coll. [Gabi2] dans le cas d'une électrode recouverte par un film mince d'électrolyte (Fig. 3.6). En validant la procédure de mesures proposée, cet accord entre l'expérience et la théorie autorise l'interprétation quantitative des résultats obtenus.

Ainsi, le décalage vertical existant entre deux sondes Pt est égal à la correction d'épaisseur nécessaire pour superposer les deux courbes d'approche associées à ces sondes. La méthode des courbes d'approche multiples permet donc de déterminer précisément les positions relatives des trois sondes platine selon l'axe vertical. Connaissant par ailleurs les positions relatives de ces sondes dans le plan défini par la surface de l'électrode de travail, la géométrie de la zone confinée peut finalement être entièrement déterminée à l'aide de la méthode des courbes d'approche multiples (au prix cependant de quelques calculs trigonométriques fastidieux [Remi1]).

D'un point de vue pratique, l'erreur de parallélisme tout comme l'épaisseur moyenne entre les deux parois d'une cellule à couche mince peuvent être précisément quantifiées à l'aide de la méthode des courbes d'approche multiples. Par conséquent, cette méthode peut-être utilisée pour régler très finement la géométrie de la couche de liquide confinée dans une telle cellule. En utilisant cette méthode de contrôle du positionnement, la précision des mesures d'épaisseur d'électrolyte au niveau des sondes platine est de ± 5 µm. Cette valeur d'incertitude globale est la conséquence de l'incertitude existante sur la détermination de la position verticale du point d'impact à partir des courbes d'approche et de la faible fluctuation de la résistance d'électrolyte en fonction du temps durant les mesures. A titre de comparaison, des mesures répétées ont montré que des erreurs de ± 60 µm sur l'épaisseur moyenne des films d'électrolyte sont couramment observées lorsque les réglages du parallélisme et du point de contact sont contrôlés simplement visuellement suivant la procédure classique (cf. II.3.1.c).

III.2.3 Validation du montage: mesure du courant limite de réduction de l'oxygène

Afin d'évaluer l'efficacité du système d'apport de gaz et de quantifier la précision géométrique de la cellule, des courbes courant-tension stationnaires ont été tracées dans un domaine de potentiel correspondant à la réduction de l'oxygène dissous pour différentes valeurs d'épaisseur du film d'électrolyte. Une électrode en acier inoxydable AISI 316 L, dont la composition figure en annexe A.2, a été utilisée comme électrode de travail pour ces expériences (cf. Fig. 3.1). Ces courbes sont présentées sur la figure 3.11. A titre de comparaison, des résultats obtenus dans le même type de conditions expérimentales mais en l'absence d'apport local de gaz (cylindre plein en PTFE en guise de partie inerte ; cf. III.1), sont présentés sur la figure 3.12.

Préalablement aux tracés des courbes courant-tension présentées sur la figure 3.11, la géométrie de la cellule a été contrôlée à l'aide de la méthode des courbes d'approche multiples décrite plus haut (partie III.2.1). Ce contrôle a révélé l'existence d'une légère erreur de parallélisme dans la cellule à couche mince. A l'aide d'un calcul adapté [Remi1], l'impact de cette erreur sur l'épaisseur moyenne de la cellule a été quantifiée. La figure 3.10 schématise la situation réalisée durant les mesures rapportées sur la figure 3.11.

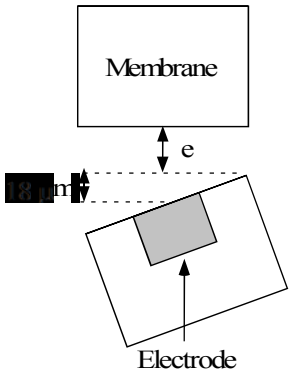


Fig. 3.10: Positionnement de la cellule durant les mesures reportées sur la figure 3.11

Afin de bien mettre en évidence l'intérêt apporté par le contrôle géométrique de la cellule à couche mince à l'aide de la méthode des courbes d'approche multiples, nous négligerons dans un premier temps l'erreur de parallélisme existant dans la cellule. Les valeurs des épaisseurs rapportées sur la Fig. 3.11 sont celles obtenues dans le cadre de cette approximation (épaisseur *e* sur la figure 3.10).

Sur la figure 3.11, un plateau de courant assez bien défini est observé dans toute la gamme d'épaisseur de films d'électrolyte étudiée. Ce courant est attribué au courant limite de diffusion de l'oxygène dissous [Nish2]. Il augmente nettement lorsque l'épaisseur du film d'électrolyte décroît. Dans le cas d'un film d'électrolyte de 60 µm d'épaisseur, sa valeur est en effet environ dix fois supérieure à celle mesurée en plein bain. Cette augmentation de courant est bien cohérente avec l'existence effective d'un apport de gaz dans la zone confinée (cette zone constitue alors un milieu de type 2 au sens de la figure 2.13).

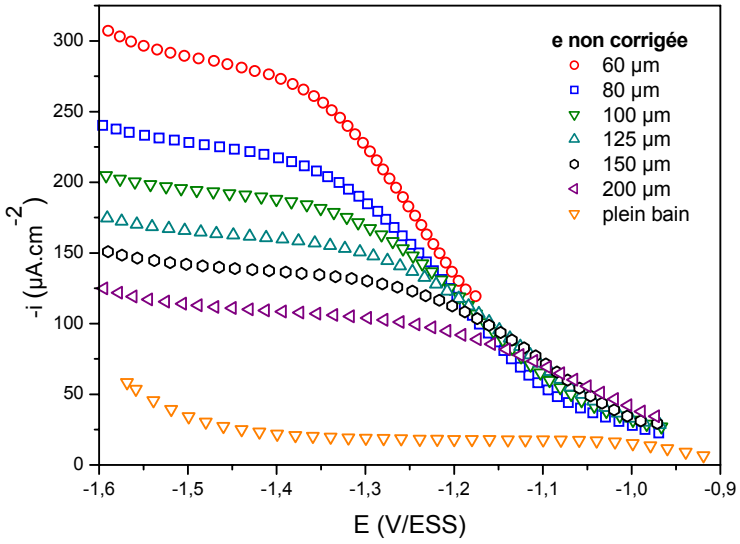


Fig. 3.11: Courbes de polarisation stationnaires obtenues avec apport de gaz sur acier AISI 316 L dans K_2SO_4 0.01 M dans le domaine de la réduction de O_2 en fonction de l'épaisseur (non corrigée de l'erreur de parallélisme) de la zone confinée ; $v_b = 1mV.s^{-1}$.

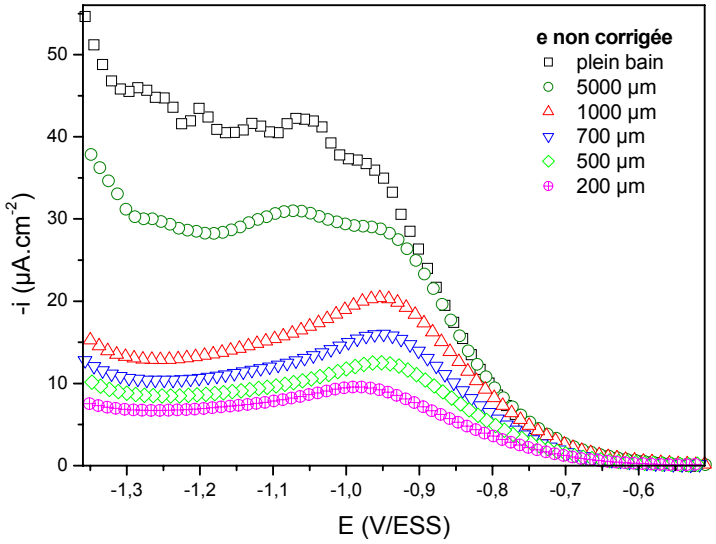


Fig. 3.12: Courbes de polarisation stationnaires obtenues sans apport de gaz sur acier AISI 316 L dans K_2SO_4 0.01 M dans le domaine de la réduction de O_2 en fonction de l'épaisseur (non corrigée de l'erreur de parallélisme) de la zone confinée ; $v_b = 1mV.s^{-1}$.

En l'absence d'apport local de gaz (Fig. 3.12), aucun courant limite n'est atteint lors de la polarisation cathodique de l'électrode en milieu confiné (pour $e < 1000$ µm). Un pic de courant caractéristique d'un comportement non stationnaire est en revanche obtenu dans ce cas. On constate par ailleurs sur la figure 3.12 que les courants cathodiques mesurés

diminuent lorsque l'épaisseur du film d'électrolyte décroît. Ce comportement peut être expliqué par un appauvrissement progressif en oxygène dissous de la zone confinée lors du balayage cathodique. En effet, en l'absence de membrane perméable au gaz (milieu de type 1 au sens de la figure 2.13), l'oxygène dissous est apporté essentiellement radialement à l'électrode en provenance de l'extérieur de la zone confinée (cf. Fig. 3.1). L'apport de ce gaz est par conséquent ralenti à mesure que l'épaisseur de la zone confinée décroît. Le comportement transitoire observé s'explique quant à lui par le rayon relativement important de la zone confinée (3 cm): l'établissement d'un gradient de concentration stationnaire au niveau de l'isolant entourant l'électrode nécessite donc un temps conséquent. Des mesures chronoampérométriques ont ainsi montré que la durée des transitoires de courant observés pouvait excéder deux jours en l'absence d'apport local de gaz [Remi2].
En négligeant la convection dans le film mince d'électrolyte et en supposant un mécanisme de réduction à quatre électrons par molécule d'oxygène [Zhan1, Nish2], le courant limite de réduction de l'oxygène dissous observé sur la Fig. 3.11 peut théoriquement s'exprimer selon

$$i_L = 4 \cdot F \cdot \frac{D_{O2} \cdot C^*}{e} \qquad \text{(III.3)}$$

Avec i_L (A.cm^{-2}) le courant limite de réduction de l'oxygène dissous, D_{O_2} (cm^2.s^{-1}) le coefficient de diffusion de l'oxygène dissous, C^* (mol.cm^{-3}) la concentration d'oxygène dissous à l'interface membrane-electrolyte, e (cm) l'épaisseur moyenne du film d'électrolyte et F (96500 C.eq^{-1}) la constante de Faraday.

Le courant limite théorique i_L a été calculé en considérant C^* égale à la concentration d'équilibre de l'oxygène dissous dans l'eau exposée à l'air (*i.e.* en négligeant toute perte de charge de la membrane). Le coefficient de diffusion de l'oxygène dissous et la concentration d'oxygène dissous à l'interface membrane-electrolyte ont été considérés respectivement égaux à $D_{O_2} = 2{,}2\times10^{-5}$ cm^2.s^{-1} et $2{,}5\times10^{-7}$ mol.cm^{-3}. Les courants limites théoriques (Eq. (III.3)) sont comparés aux courants limites expérimentaux sur la figure 3.13. Les courants limites expérimentaux ont été mesurés à -1,5 V/ESS et corrigés du courant cinétique de dégagement d'hydrogène mesuré au même potentiel dans les conditions de plein bain. Ils ont par ailleurs été représentés de deux façons différentes. Dans un premier cas, l'erreur de parallélisme existant dans la cellule a été négligée et les résultats expérimentaux ont été tracés en fonction d'une épaisseur dite "non corrigée" (épaisseur *e* sur la figure 3.10). Dans un

second cas, l'épaisseur *e* fut au contraire "corrigée" des 18 µm associés à cette erreur de parallélisme (cf. Fig. 3.10).

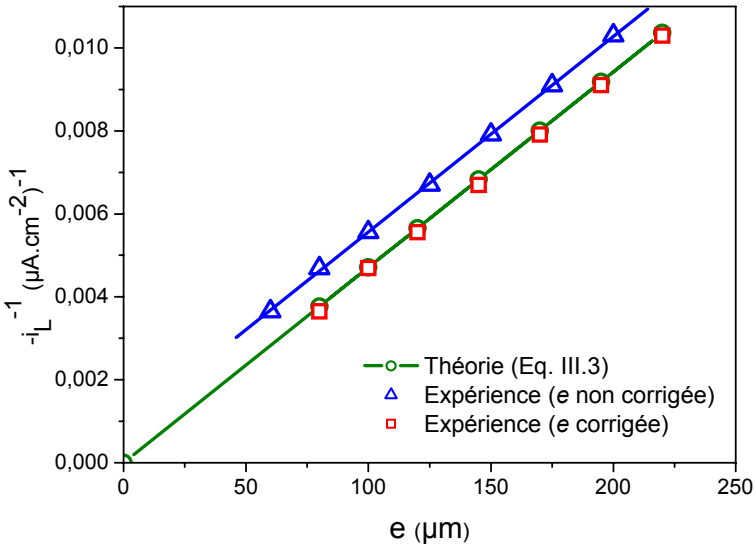


Fig. 3.13: Evolution de l'inverse des courants limites de réductions d'oxygène théoriques (Eq. (III.3)) et expérimentaux (mesurés à -1,5 V/ESS et corrigés du courant de dégagement de H_2) en fonction de l'épaisseur moyenne du film d'électrolyte confiné.

On constate sur la figure 3.13 que lorsque l'erreur de parallélisme existant dans la cellule à couche mince est négligée, un écart significatif existe entre les points expérimentaux et théoriques. Au contraire, lorsque cette erreur est prise en compte (*e* corrigée Fig. 3.13), un excellent accord entre théorie et expérience est obtenu. Ce résultat a plusieurs implications importantes. Tout d'abord, du fait de la très grande sensibilité du modèle théorique (Eq. (III.3)) aux paramètres *e* et *C**, l'excellent accord obtenu entre l'expérience et la théorie permet de valider conjointement le modèle et les valeurs entrées pour ces deux paramètres. Ceci démontre les trois points suivants:

(i) En accord avec la littérature (cf. II.3.1), la convection peut être négligée en couche mince dans les conditions des expériences réalisées.

(ii) La concentration en oxygène dissous à l'interface membrane / électrolyte est bien égale à la concentration d'équilibre de l'oxygène dans l'eau de sorte que la membrane utilisée permet de réguler une pression constante de gaz à cette interface et cela sans introduire de pertes de charge.

(iii) La méthode des courbes d'approches multiples permet de mesurer avec une très grande précision l'épaisseur de la cellule à couche mince.

Les résultats obtenus dans la présente partie permettent donc de valider quantitativement le système d'apport de gaz et la précision géométrique du montage développé. Une telle approche est nouvelle à notre connaissance dans le domaine des cellules à couche mince. Elle nous permettra d'interpréter de façon quantitative les résultats obtenus aux chapitres IV et V à l'aide du montage que nous proposons.

III.2.4 Evolution du montage: possibilité d'introduire un capteur dans la zone confiné

Bien que cela n'apparaisse pas clairement dans le présent manuscrit, une part non négligeable de ce travail de thèse a été consacrée au développement de capteurs pH (cf. annexe A.3). L'objectif de cette étude était de réaliser un capteur fonctionnel susceptible d'être introduit dans la cellule à couche mince afin de coupler des mesures de pH aux mesures électrochimiques réalisées en milieu confiné (telles que les mesures d'impédance effectuées durant la corrosion d'un acier en milieu confiné contenant CO_2 ; cf. partie V). Après quelques résultats encourageants (cf. annexe A.3), le développement d'un tel capteur n'a finalement pas abouti à l'échelle de cette thèse. Les capteurs développés n'ont en effet pas permis d'obtenir une sélectivité suffisante vis-à-vis des ions interférents tel que les ions Fe^{2+}, ce qui est gênant dans le cadre d'une étude de corrosion. Les protocoles de fabrication utilisés n'ont, de surcroît, pas permis d'aboutir à des résultats très reproductibles même en l'absence d'ions interférents. Des solutions commerciales (capteurs SENSIROX) ont également été testées mais celles-ci ne se sont pas non plus avérées fonctionnelles dans les conditions des tests que nous avons effectués (cf. annexe A.3). Ainsi, à ce jour, le couplage de mesures de pH aux mesures électrochimiques plus classiques (impédance, chronoampérométrie, chronopotentiométrie, courbe de polarisation) demeure irréalisé en milieu confiné.

Une variante du montage présenté dans la partie III.1 a néanmoins été développée afin de permettre l'accueil d'un capteur (de pH ou autre) dans la zone confinée. Dans cette version du montage, seul le porte-échantillon contenant l'électrode de travail est modifié par rapport au montage présenté partie III.1. Cette autre configuration possible de la cellule est présentée sur les figures 3.14 et 3.15.

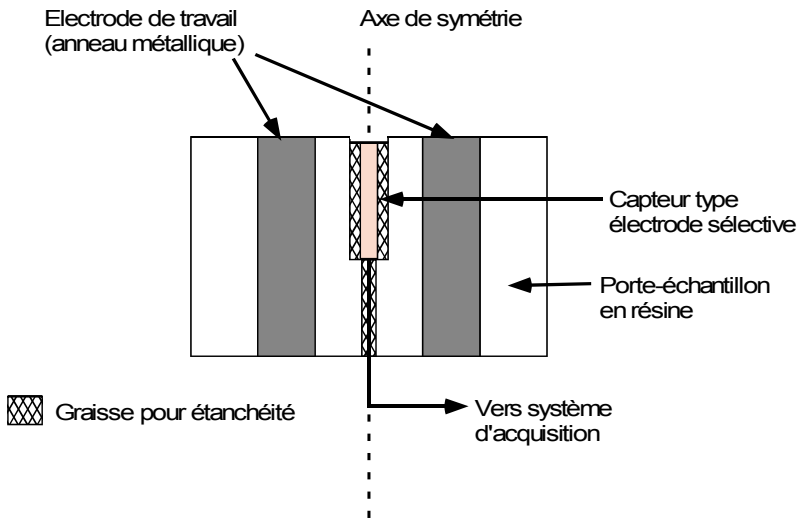


Fig. 3.14: Vue de coupe du porte-échantillon modifié pour accueillir un capteur

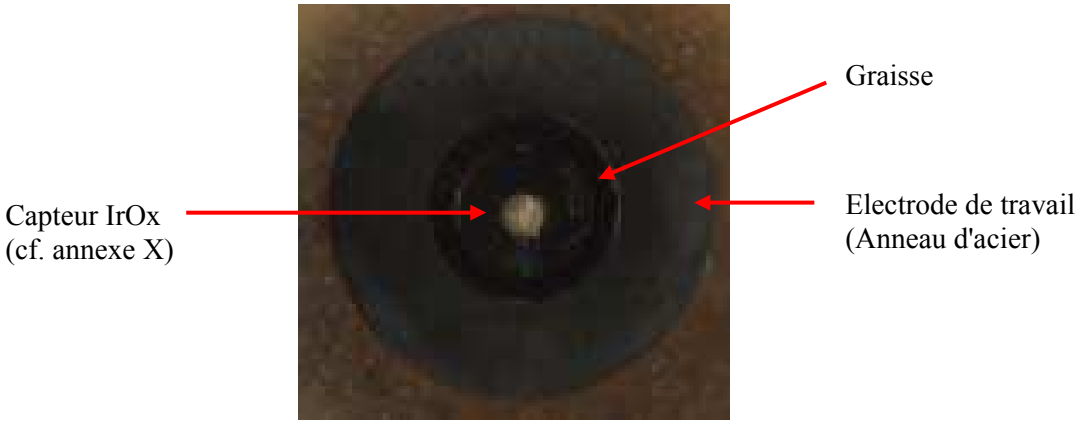


Fig. 3.15: Photographie de la surface de l'arrangement capteur / électrode

Dans cette configuration, l'électrode de travail utilisée est un anneau en acier. Elle est isolée latéralement par application successive d'une peinture cataphorétique et d'une résine epoxy (Buehler). Un logement cylindrique vertical percé dans la résine au centre du porte-d'échantillon permet d'accueillir un capteur (3,5 mm de diamètre, 2,5 cm de profondeur maximum). Un accès à ce logement par la face arrière du porte-échantillon est disponible afin de connecter le capteur à une chaîne d'acquisition.

Des tests ont montré que l'application de graisse à la périphérie du corps du capteur permettait d'obtenir une totale étanchéité du système. Dès qu'un capteur efficace aura été trouvé, l'utilisation de ce montage permettra des mesures de concentrations en espèces dissoutes (pH ou Fe^{2+} par exemple….) en plus des mesures de corrosion (cf. chapitre V).

III.3 Conclusion de la partie III

Un dispositif adapté à l'étude des phénomènes de corrosion en milieu confiné a été développé au cours de cette thèse. Basé sur le principe des cellules à couche mince, ce montage permet, à l'aide d'une membrane étanche à l'eau mais perméable au gaz, de confiner une fine couche d'électrolyte à la surface de l'électrode de travail étudiée. Il comprend donc un système d'apport local de gaz ainsi qu'un dispositif de micro positionnement complet permettant de régler librement la géométrie du film d'électrolyte recouvrant la surface de l'électrode de travail. Par ailleurs, une variante du montage proposé est susceptible d'accueillir un capteur afin de coupler, dans le futur, des mesures de concentrations en milieu confiné (pH ou Fe^{2+} par exemple) aux mesures électrochimiques plus classiques (courants et potentiels).
Afin de contrôler de façon précise la géométrie de la cellule, une méthode appelée « méthode des courbes d'approche multiples », basée sur des mesures d'impédance à hautes fréquences (mesures de résistance d'électrolyte), a été proposée.
La méthodologie expérimentale (montage d'électrochimie en couche mince avec apport de gaz et procédure de positionnement associée) a été testée par le biais de mesures de courant limite de réduction de l'oxygène sur une électrode d'acier inoxydable pour différentes épaisseurs de film d'électrolyte. L'accord quasi parfait entre la théorie et les mesures expérimentales a permis de démontrer:
1) L'efficacité du système d'apport de gaz qui permet de réguler sans perte de charge une pression de gaz constante à l'interface membrane / électrolyte.
2) La précision de la méthode de positionnement proposée. A l'aide de cette méthode, les erreurs de parallélisme peuvent notamment être minimisées et l'épaisseur moyenne du film d'électrolyte peut être réglée avec une précision de ± 5 µm dans la cellule.
3) Le caractère négligeable du transport convectif dans les films d'électrolyte minces d'épaisseur inférieure à 250 µm.

Suite aux résultats établis dans le présent chapitre, la procédure de positionnement classique (cf. II.3.1.c) ne sera donc utilisée qu'à titre de réglage préliminaire de la cellule à couche mince. Le positionnement sera ensuite systématiquement contrôlé à l'aide de la méthode des courbes d'approche multiples (chapitre IV et V), puis corrigé le cas échéant. Par ailleurs, le transport par convection sera négligé dans le modèle de corrosion en milieu confiné proposé dans la partie VI.2 du présent mémoire.

IV. Etude expérimentale et théorique de l'impédance de diffusion dans une cellule à couche mince cylindrique

Comme ce fut discuté précédemment, les effets de transport de matière et de distribution de potentiel peuvent avoir une influence majeure sur les diagrammes d'impédance mesurés en milieu confiné (cf. partie II.3.4). Afin d'éviter une interprétation erronée de ces diagrammes, ces effets doivent donc être compris et pris en compte. Préalablement à l'étude de corrosion rapportée dans le chapitre VI, ces effets ont donc été étudiés dans le cadre de cette thèse. Pour cette étude, le cas de l'impédance de diffusion associée au transport d'une espèce électroactive dans une cellule à couche mince cylindrique a été considéré. D'un point de vue expérimental, cette étude a été réalisée sur un système électrochimique modèle constitué d'une électrode de Pt recouverte d'une solution de ferri-ferrocyanure de potassium. Elle a permis, pour la première fois à notre connaissance, de mesurer l'impédance de diffusion restreinte d'une espèce dans une cellule à couche mince cylindrique comprenant une électrode de diamètre millimétrique. D'un point de vue théorique, ce travail a également conduit au développement d'un nouveau modèle permettant de prendre en compte les phénomènes de distribution radiale de potentiel dans les cellules à couche mince. Après un bref exposé des conditions expérimentales dans lesquelles se sont déroulées les mesures d'impédance réalisées au cours de cette étude, les différents résultats, théoriques et expérimentaux, obtenus au cours de ce travail seront présentés dans ce chapitre.

IV.1 Procédure expérimentale

La cellule à couche mince utilisée (Fig. 4.1) est celle décrite dans le chapitre III. Un cylindre plein en PTFE (30 mm de diamètre) a fait office de partie inerte durant les mesures de sorte qu'aucun apport local de gaz ne fut mis en place dans la zone confinée (cf. partie III.1). Un disque de platine de 5 mm de diamètre a servi d'électrode de travail.

La géométrie de la zone confinée a été réglée selon la procédure de positionnement décrite dans la partie III.2. A l'aide de cette procédure, l'épaisseur moyenne de la couche d'électrolyte confinée dans la cellule à couche mince est connue à ± 5 µm. Le décalage vertical (induit par l'erreur de parallélisme existant dans la cellule) entre deux bords diamétralement opposés de l'électrode est estimé quant à lui à 3,5 µm maximun.

Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un dispositif tout à fait classique composé d'un analyseur de fonction de transfert Solartron 1250 et d'un potentiostat-galvanostat Solartron 1286 tous deux pilotés par un ordinateur. Une Electrode au Calomel Saturé (ECS) et une large grille de platine ont été utilisées respectivement comme électrode de référence et contre électrode. Ces deux électrodes ont été placées en dehors de la zone confinée.

Tous les expériences ont été menées dans des solutions aqueuses équimolaires de ferri-ferro cyanure de potassium 0,01 M (0,01 M $Fe(CN)_6^{3-}$ + 0,01 M $Fe(CN)_6^{4-}$) contenant KCl 0,5 M comme sel support. Ces solutions ont été fraîchement préparées avant les mesures à l'aide d'eau bi-distillée et de produits chimiques de qualité analytique (Sigma).

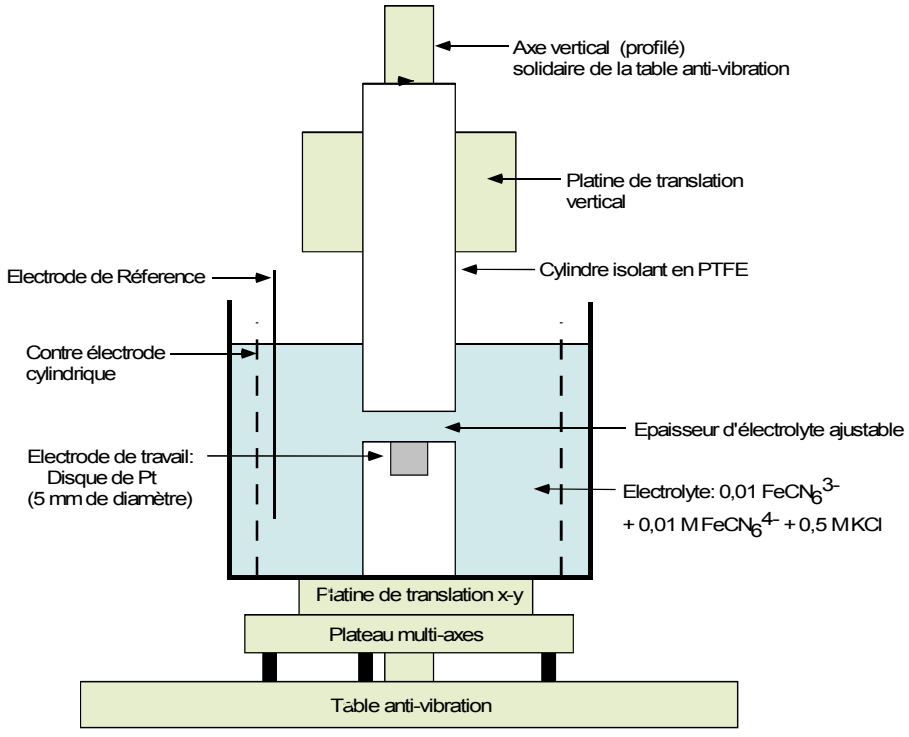


Fig. 4.1: Schéma de la couche mince utilisée pour les mesures d'impédance

IV.2 Modélisation théorique de l'impédance de diffusion dans une cellule à couche mince cylindrique

IV.2.1 Impédance de diffusion linéaire dans une couche mince (Modèles 1D)

En supposant que le transport de matière s'effectue uniquement suivant la direction normale à la surface de l'électrode (hypothèse 1D) et en négligeant convection et migration (cf. partie II.3.2), la situation rencontrée dans une configuration de couche mince d'électrolyte peut être schématisée très simplement par la figure 4.2. Dans cette situation, l'impédance de diffusion d'une espèce électroactive peut être calculée de manière tout à fait classique à partir des lois de Ficks (cf. partie II.3.2). L'expression de cette impédance dépend bien évidemment de la condition limite considérée au niveau de la paroi située en x = *e* sur la figure 4.2 (cf. IV.2.1.a et IV.2.1.b).

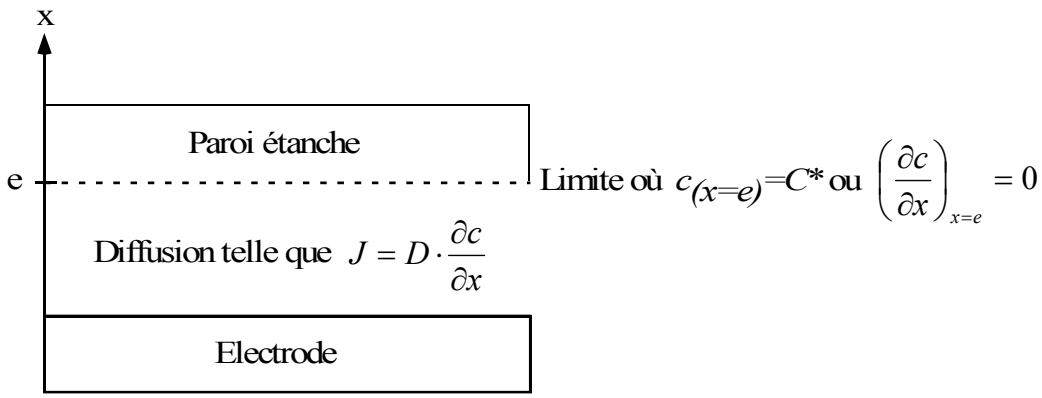


Fig. 4.2: Cellule à couche mince théorique 1D

où *e* (cm) est l'épaisseur du film d'électrolyte confiné, C* (mol.cm^{-3}) est une constante et *J* (mol.cm^{-2}.s^{-1}), *c* (mol.cm^{-3}) et *D* (cm^2.s^{-1}) sont respectivement le flux, la concentration et le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive qui diffuse.

IV.2.1.a. Cas d'une paroi imperméable à l'espèce qui diffuse (i.e. $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=e}=0$ Fig. 4.2)

Ce cas est par exemple rencontré pour toutes les espèces dissoutes dans une cellule du type de celle décrite dans la partie IV.1. Dans ces conditions, une impédance de diffusion linéaire

restreinte Z_{1D} ($\Omega.cm^2$) est obtenue à l'électrode. Cette impédance s'exprime alors en fonction de l'épaisseur *e* de la cellule selon [Jacob1, Diar1]

$$Z_{1D}(\omega) = R_d \frac{e}{D} \frac{\text{cotanh}\left(\sqrt{\frac{e^2}{D} j\omega}\right)}{\sqrt{\frac{e^2}{D} j\omega}} \qquad \text{(IV.1)}$$

où R_d ($\Omega.cm^3.s^{-1}$) est un facteur d'échelle qui dépend de la cinétique des réactions interfaciales.

Les diagrammes de Nyquist correspondant à cette impédance de diffusion linéaire restreinte ont été calculés en considérant R_d et D respectivement égaux à 0,05 $\Omega.cm^3.s^{-1}$ et 6,3 × 10^{-6} $cm^2.s^{-1}$. Ces diagrammes sont présentés Fig. 4.3 pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche d'électrolyte *e*.

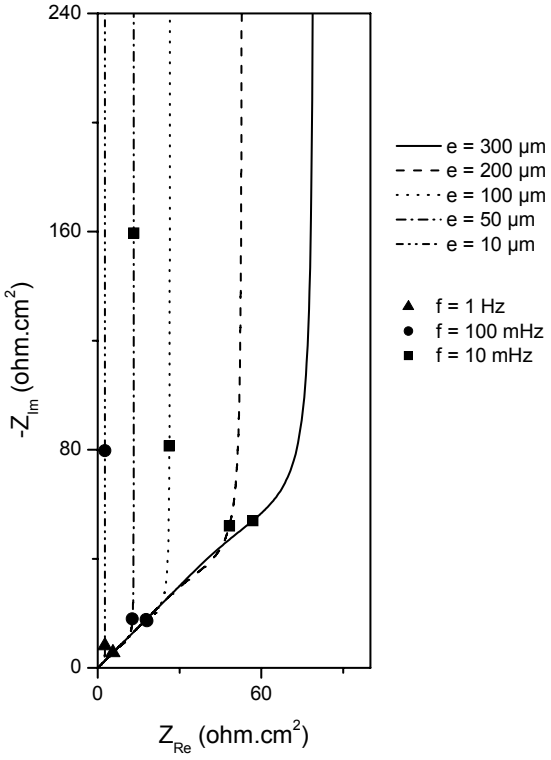


Fig. 4.3: Influence de l'épaisseur du film d'électrolyte sur l'impédance de diffusion linéaire restreinte (calculée d'après l'équation (IV.1) avec R_d = 0,05 $\Omega.cm^3.s^{-1}$ et D = 6,3× 10^{-6} $cm^2.s^{-1}$)

Les diagrammes théoriques (Fig. 4.3) présentent un comportement de type Warburg à haute fréquence (droite à 45°) suivi par un comportement capacitif à basse fréquence (asymptote verticale) [Diar1, Jaco1]. D'un point de vue électrique, ce comportement basse fréquence est équivalent à un circuit RC série. La valeur de la résistance basse fréquence (que nos noterons R_{BF} dans le présent manuscrit) décroît à mesure que l'épaisseur du film d'électrolyte diminue. Un glissement en fréquence est également observé lorsque l'épaisseur du film d'électrolyte décroît. Une augmentation des fréquences caractéristiques (telle que la fréquence $f_{c\text{-}théo}$ de transition entre le domaine haute fréquence et le domaine capacitif par exemple) est ainsi constatée lorsque e diminue.

Une représentation également intéressante (que nous appellerons diagramme de Bode adimensionnel dans la présente partie) de l'impédance de diffusion linéaire restreinte (Eq. (IV.1)) est obtenue (Fig. 4.4) en traçant l'évolution de la phase de cette impédance en fonction du logarithme de la fréquence adimensionnelle f_{adim} définie selon

$$f_{a\,\mathrm{dim}} = \frac{f \cdot e^2}{D} \qquad \text{(IV.2)}$$

où f (Hz) est la fréquence.

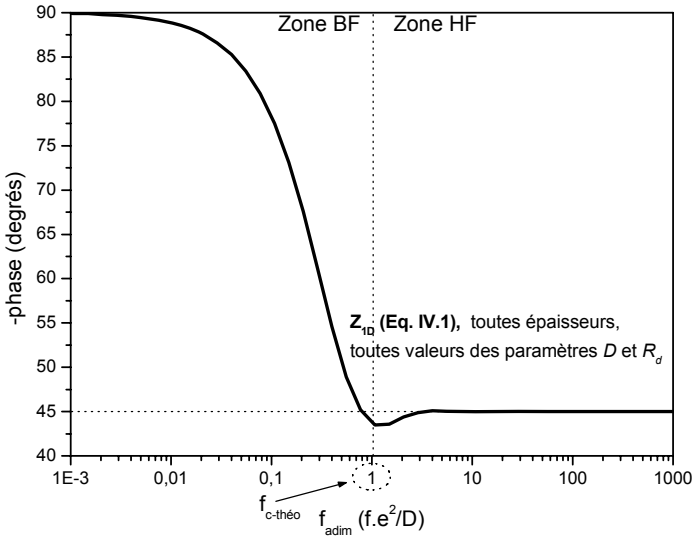


Fig. 4.4: Représentation dite "de Bode adimensionnelle" de l'impédance de diffusion linéaire restreinte (calculée d'après l'équation (IV.1))

En adoptant une telle représentation (Fig. 4.4), nous constatons en effet que les diagrammes calculés à partir de l'équation (IV.1) pour différentes valeurs de e se réduisent tous à la même

courbe unique. La courbe obtenue Fig. 4.4 a par ailleurs la propriété d'être invariante vis-à-vis des valeurs des paramètres R_d et D intervenant dans l'équation (IV.1).
La représentation de Bode adimensionnelle fait également très bien apparaître sur les diagrammes la transition entre le domaine haute fréquence (Zone HF sur la figure 4.4) et le domaine capacitif (Zone BF sur la figure 4.4). Ainsi, la fréquence critique théorique $f_{c\text{-}théo}$ qui correspond à cette transition admet la valeur adimensionnelle de 1 (Fig 4.4).

IV.2.1.b. Cas d'une paroi maintenant une concentration constante en l'espèce qui diffuse

(*i.e.* $c_{x=e} = C^*$ Fig. 4.2)

Dans ce cas, l'impédance de diffusion $Z_{conv\text{-}1D}$ ($\Omega.cm^2$) s'exprime alors selon

$$Z_{conv-1D}(\omega) = R_d \frac{e}{D} \frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{e^2}{D} j\omega}\right)}{\sqrt{\frac{e^2}{D} j\omega}} \qquad \text{(IV.3)}$$

En pratique, cette impédance pourra correspondre à l'impédance de diffusion d'un gaz électroactif apporté localement face à l'électrode dans une cellule à couche mince comportant un système d'apport de ce gaz (comme c'est le cas de la cellule présentée dans le chapitre III). Cette impédance correspond également à l'impédance de diffusion-convection classique [Levi1] qui est obtenue par exemple sur une électrode à disque tournant (le paramètre e dans l'équation (IV.3) correspond dans ce cas à l'épaisseur de la couche de diffusion au voisinage de l'électrode). Le diagramme de Nyquist correspondant à cette impédance a été calculé en considérant R_d et D respectivement égaux à 0.05 $\Omega.cm^3.s^{-1}$ et 6.3×10^{-6} $cm^2.s^{-1}$. Ce diagramme est présenté Fig. 4.5 pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche d'électrolyte e.
Comme l'illustre la figure 4.5, les diagrammes théoriques obtenus dans ce cas présentent également un comportement de type Warburg à haute fréquence (droite à 45°) [Dia1, Jaco1]. Ces diagrammes rebouclent cependant à basse fréquence pour atteindre une valeur limite réelle qui correspond à la réalisation de l'état stationnaire. D'un point de vue électrique, ce comportement basse fréquence est équivalent à un circuit RC parallèle. La valeur de la résistance basse fréquence décroît à mesure que l'épaisseur du film d'électrolyte diminue. Une augmentation des fréquences caractéristiques est également constatée lorsque e diminue.

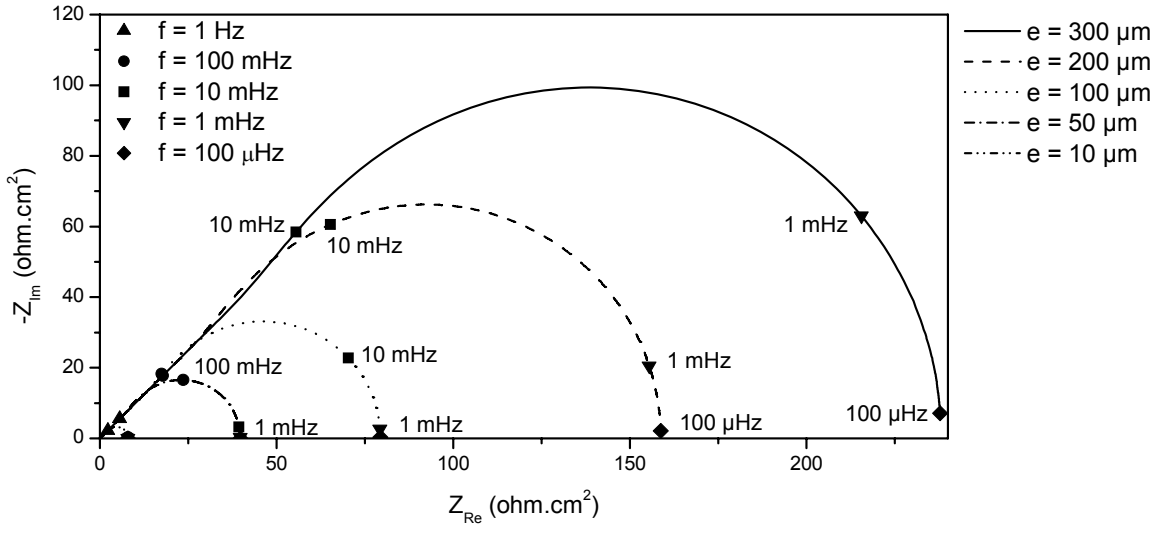


Fig. 4.5: Influence de l'épaisseur du film d'électrolyte sur l'impédance de diffusion $Z_{conv\text{-}1D}$ (calculée d'après l'équation (IV.3) avec $R_d = 0.05\ \Omega.cm^3.s^{-1}$ et $D = 6.3 \times 10^{-6}\ cm^2.s^{-1}$)

IV.2.2 Prise en compte de la chute ohmique dans la modélisation de l'impédance mesurée dans une cellule à couche mince

En fait, comme discuté précédemment (cf. II.2.3), l'existence d'une distribution radiale de potentiel (causée par la chute ohmique dans le film de liquide confiné) doit être prise en compte afin de modéliser correctement l'impédance d'une électrode présente dans une cellule à couche mince cylindrique [Fiau1, Ked3]. Afin de prendre en compte cette distribution, un modèle basé sur le principe des lignes de transmission (dit "modèle LT" et présenté sur la figure 4.6), a été développé dans le cadre de cette thèse.

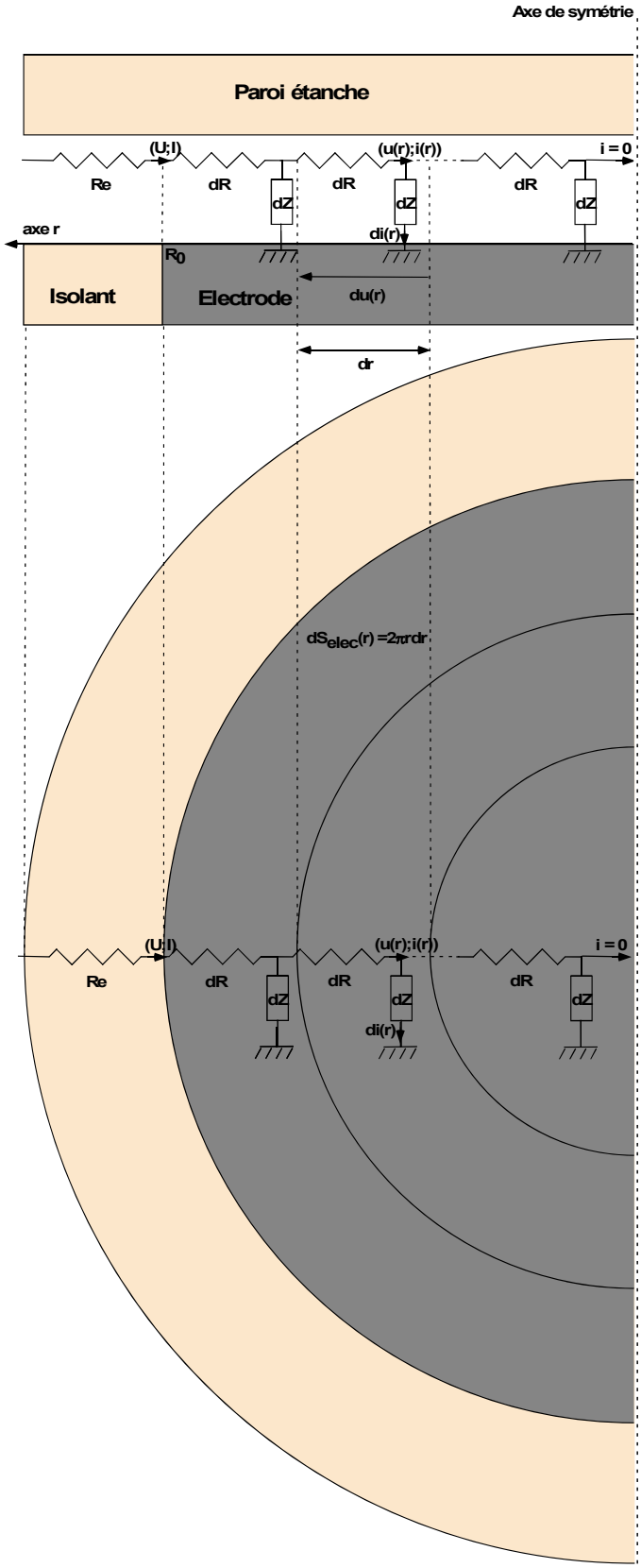


Fig. 4.6: Description schématique du modèle développé pour le calcul de l'impédance dans les cellules à couche mince cylindrique.

Comme l'illustre la Fig. 4.6, la dépendance à la coordonnée radiale *r* de la surface élémentaire de l'électrode $dS_{elec}(r)$ (anneaux de largeur *dr*) a été prise en compte dans le modèle (Eq. (IV.4)). En ce sens, ce modèle se distingue de l'approche analytique proposée par Keddam et coll. [Kedd3]. Assimilant les cellules à couche mince cylindrique à des systèmes linéaires, ces auteurs avaient en effet appliqué directement le modèle de De Levie au cas de ces cellules présentant une surface par unité de longueur dS_{elec} variable selon r [DeLe1]. Le modèle de De Levie avait pourtant été initialement développé pour décrire un pore cylindrique présentant une surface active par unité de longueur constante.
La dépendance à la coordonnée radiale *r* de la surface latérale du volume cylindrique d'électrolyte de rayon *r* confiné dans la cellule $dS_{lat}(r)$ a également été prise en compte dans le modèle (Eq. (IV.5).

$$dS_{elec}(r) = 2\pi r dr \tag{IV.4}$$

$$dS_{lat}(r) = 2\pi r e \tag{IV.5}$$

avec *r* (cm), $dS_{elec}(r)$ (cm^2), dS_{lat} (cm^2), *dr* (cm) un élément de longueur suivant le rayon de l'électrode, *e* (cm) l'épaisseur du film d'électrolyte confiné dans la cellule à couche mince.

Pour bâtir le modèle (Fig. 4 .6), nous avons supposé que la résistivité de l'électrolyte ρ (Ω.cm) était homogène dans le film d'électrolyte confiné à la surface de l'électrode. L'impédance interfaciale de l'électrode Z_{int} ($\Omega.cm^2$) a également été supposée homogène à la surface de l'électrode (*i.e.* pas de distribution de capacité et de réactivité à la surface de l'électrode).
Dans ces conditions, les impédances élémentaires (*dR* and *dZ*) qui interviennent dans le modèle peuvent s'exprimer selon :

$$dR = R_1 \cdot dr \tag{IV.6}$$

$$dZ = \frac{Z_1}{dr} \tag{IV.7}$$

où *dR* (Ω) est la résistance d'un élément de longueur *dr* de la couche de liquide, R_1 ($\Omega.cm^{-1}$) est la résistance de l'électrolyte dans la zone confinée, *dZ* (Ω) est l'impédance de l'élément de surface $dS_{elec}(r)$ et Z_1 (Ω.cm) est l'impédance d'un élément de longueur *dr* de l'interface.

Les équations (IV.6) et (IV.7) peuvent être alors réécrites :

$$dR = \frac{\rho}{dS_{lat}(r)} dr = \frac{\rho}{2\pi r e} dr \qquad \text{(IV.8)}$$

$$dZ = \frac{Z_{int}}{dS_{elec}(r)} = \frac{Z_{int}}{2\pi r dr} \qquad \text{(IV.9)}$$

Les courants locaux *i* et *di* (A), circulant respectivement radialement dans la couche d'électrolyte et normalement à travers l'interface, (voir Fig. 4.6) sont liés par la loi de conservation de la charge (IV.10)

$$di(r) = i(r + dr) - i(r) \qquad \text{(IV.10)}$$

Au premier ordre, l'équation (IV.10) équivaut à

$$\frac{di(r)}{dr} = \frac{\partial}{\partial r}\left(i(r)\right) \qquad \text{(IV.11)}$$

Par ailleurs, *i* et *di* peuvent également s'exprimer à l'aide de la loi d'Ohm selon

$$i = \frac{du}{dR} \qquad \text{(IV.12)}$$

$$di = \frac{u}{dZ} \qquad \text{(IV.13)}$$

où *u* et *du* (V) sont respectivement le potentiel local dans la cellule à couche mince et la chute ohmique associée à la résistance *dR* d'un élément de longueur *dr* de la couche de liquide.

En utilisant (IV.8) et (IV.9), les relations (IV.12) et (IV.13) peuvent être reformulées selon

$$\frac{du}{dr} = \frac{\rho}{2\pi r e} i \qquad \text{(IV.14)}$$

$$\frac{di}{dr} = \frac{2\pi r}{Z_{\text{int}}} u \qquad \text{(IV.15)}$$

En utilisant la propriété (IV.11) et la relation (IV.15), la dérivation de la relation (IV.14) par rapport à la coordonnée radiale conduit à l'équation différentielle (IV.16)

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{\rho}{e Z_{\text{int}}} u = 0 \qquad \text{(IV.16)}$$

L'équation (IV.16) admet pour solution générale l'expression (IV.17)

$$u = A\exp(\alpha r) + B\exp(-\alpha r) \tag{IV.17}$$

Où A et B (V) sont deux constantes qui dépendent des conditions aux limites et α (cm^{-1}) est égal à $\sqrt{\frac{\rho}{eZ_{\text{int}}}}$.

La symétrie cylindrique de la cellule à couche mince impose la condition limite suivante

$$\left[\frac{du}{dr}\right]_{(r=0)} = 0 \tag{IV.18}$$

Ainsi, en utilisant (IV.18), la dérivation de l'expression (IV.17) conduit à

$$A = B \tag{IV.19}$$

Le potentiel local *u* s'exprime finalement à l'aide de (IV.17) et (IV.19) selon

$$u = 2A\cosh(\alpha r) \tag{IV.20}$$

En notant U (V) le potentiel au bord d'attaque de l'électrode ($U = u(R_0)$) et I (A) le courant global traversant l'interface ($I = i(R_0)$) (cf. Fig. 4.6), l'impédance de l'électrode Z ($\Omega.cm^2$) peut s'exprimer selon

$$Z = \frac{U}{I}\pi R_0^2 \tag{IV.21}$$

A l'aide de (IV.15) et (IV.11), le courant global I est obtenu selon

$$I = \int_0^{R_0} di = \int_0^{R_0} \frac{2\pi r}{Z_{\text{int}}} u dr \tag{IV.22}$$

En utilisant (IV.20), (IV.22) peut être reformulée plus explicitement selon

$$I = \frac{4\cdot\pi\cdot A}{Z_{\text{int}}}\left[\frac{R_0}{\alpha}\sinh(\alpha R_0) + \frac{1}{\alpha^2}\left(1-\cosh(\alpha R_0)\right)\right] \tag{IV.23}$$

Finalement, l'impédance de l'électrode Z ($\Omega.cm^2$) est obtenue selon

$$Z = \frac{R_0^2 Z_{int}}{2 \cdot \left[\frac{R_0}{\alpha} \tanh(\alpha R_0) + \frac{1}{\alpha^2} \left(\frac{1}{\cosh(\alpha R_0)} - 1 \right) \right]} \qquad \text{(IV.24)}$$

avec α (cm^{-1}) égal à $\sqrt{\frac{\rho}{eZ_{int}}}$.

Comme l'illustre la relation (IV.24), la connaissance de l'impédance interfaciale Z_{int} est nécessaire au calcul de l'impédance globale de l'électrode.

En se replaçant dans le cas particulier de l'impédance de diffusion, l'impédance Z_{int} intervenant dans l'équation (IV.24) a été calculée selon deux manières distinctes. Dans un premier temps, la contribution d'un éventuel transport de matière radial a été négligée et Z_{int} a été calculée à l'aide de l'expression analytique classique de l'impédance de diffusion linéaire restreinte Z_{1D} (Eq. (IV.1)). Dans un second temps, le transport radial a également été pris en compte dans la modélisation de l'impédance. Le calcul du terme Z_{int} a alors été effectué numériquement à l'aide d'une adaptation du modèle proposé dans le cas d'une microélectrode confinée dans une cellule à couche mince cylindrique par Gabrielli et coll. [Gabi2].

Les résultats de ces calculs sont comparés aux expériences et discutés dans la partie suivante.

IV.3 Résultats et discussion

Les résultats des mesures d'impédance qui ont été réalisées dans la cellule à couche mince détaillée en partie IV.1 sont présentés dans le plan de Nyquist sur les figures 4.7 et 4.8.

Lorsque la couche d'électrolyte recouvrant la surface de l'électrode de travail est de plusieurs centimètres d'épaisseur (en plein bain), le diagramme obtenu expérimentalement consiste en une droite dans le plan de Nyquist dont l'angle de phase est très proche de 45° (Fig. 4.7). Ce comportement de type Warburg dans une large gamme de fréquence est bien en accord avec les modèles supposant un transport normal à la surface de l'électrode (modèles 1D cf. partie IV.2). Un tel comportement est effectivement attendu théoriquement en plein bain dans le cas d'un processus de diffusion semi-infinie ($e \rightarrow \infty$ dans l'équation (IV.1)) où dans le cas d'une situation de diffusion-convection naturelle (Eq. (IV.3)).

Dans des conditions de film mince, la forme générale des diagrammes de Nyquist obtenus est modifiée par rapport à celle observée en plain bain (Figs. 4.7 et 4.8). L'impédance mesurée se distingue également de celle attendue théoriquement dans le cas d'une simple diffusion linéaire restreinte (Eq. (IV.1) cf. partie IV.2.1.a) comme l'illustrent les figures 4.7 à 4.9.

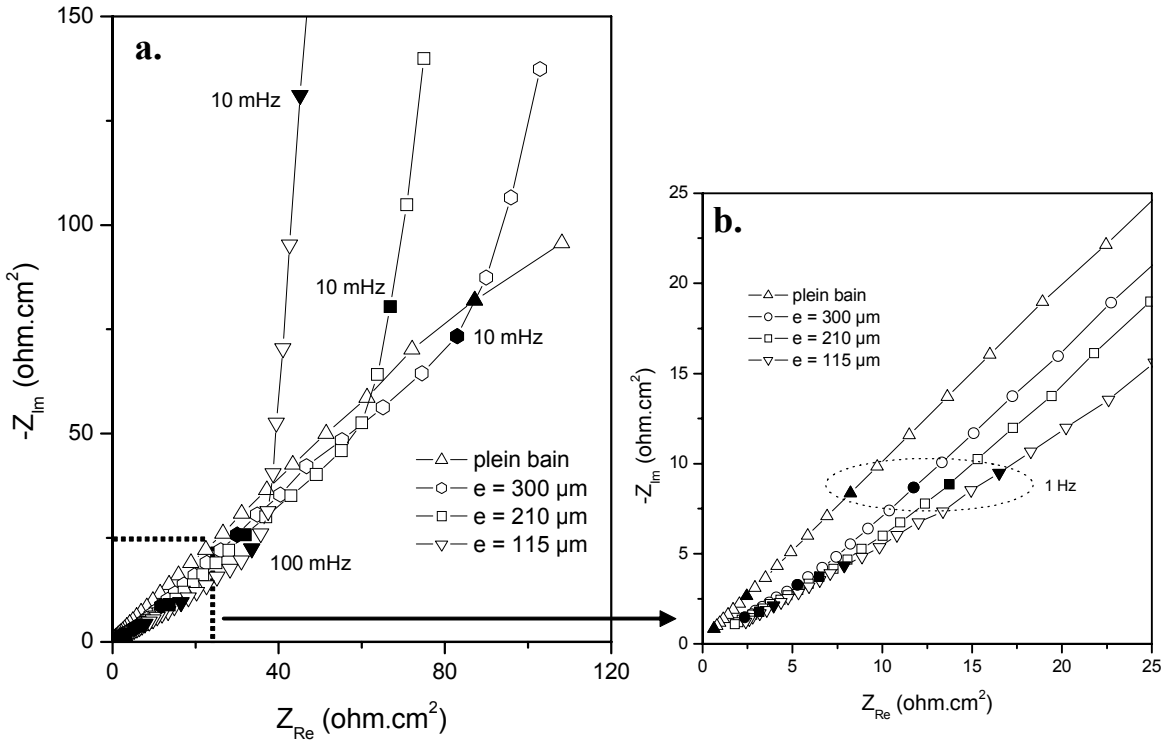


Fig. 4.7: a. Diagrammes d'impédance expérimentaux en fonction de l'épaisseur du film d'électrolyte pour $e \geq 115$ µm

b. Agrandissement du domaine haute fréquence de la figure 4.6.a

En effet, tandis que le modèle de diffusion linéaire restreinte prévoit une décroissance de la limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance R_{BF} lorsque l'épaisseur du film d'électrolyte diminue (cf. Fig. 4.3 et partie IV.2.a), cette prévision théorique n'est réalisée expérimentalement (Fig. 4.7.a) que pour des films minces "relativement épais" ($95 \leq e \leq 300$ µm). Dans le cas de films très minces ($e < 95$ µm ; Fig. 4.8.a), une augmentation de R_{BF} est au contraire mise en évidence expérimentalement lorsque e décroît.

A haute fréquence, on observe par ailleurs sur les figures. 4.7.b et 4.8.b, un "écrasement" net et progressif des diagrammes à mesure que l'épaisseur du film de liquide diminue. Cet écart entre le modèle (qui prévoit une phase constante égale à 45° en haute fréquence) et l'expérience apparaît de façon encore plus explicite sur la figure 4.9.

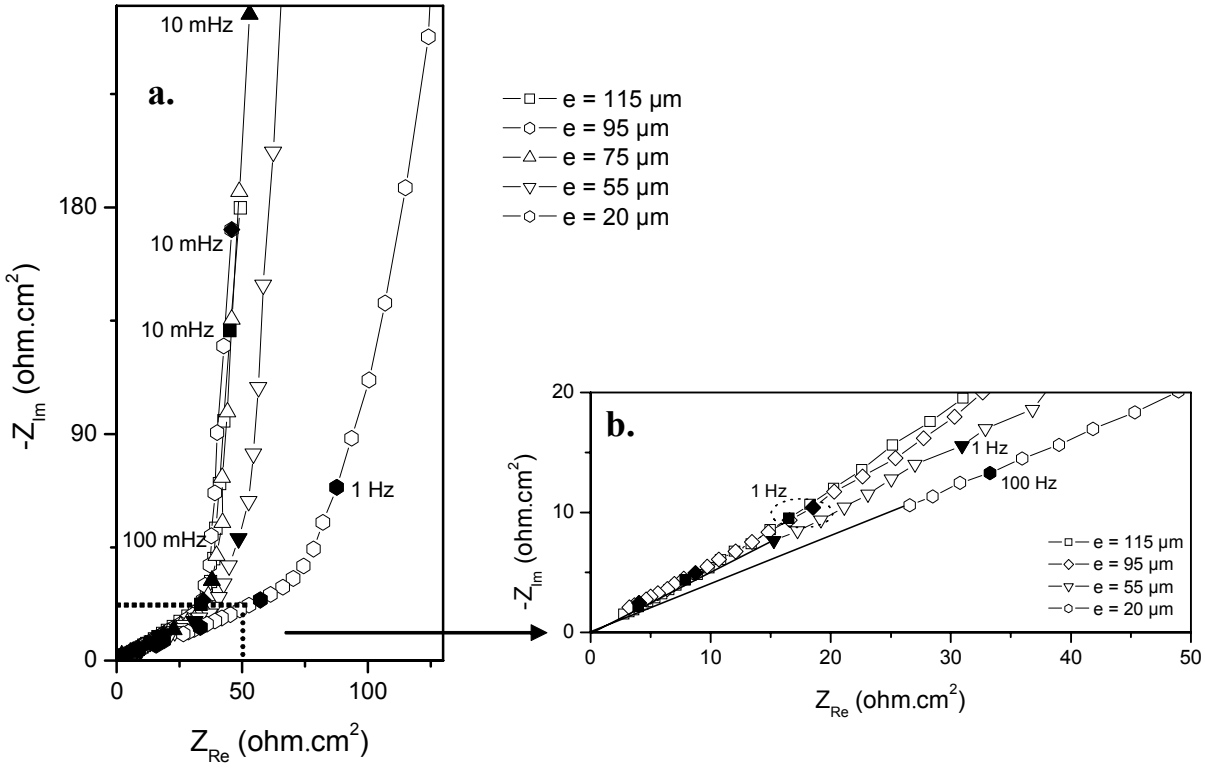


Fig. 4.8: a. Diagrammes d'impédance expérimentaux en fonction de l'épaisseur du film d'électrolyte pour e ≤ 115 µm

b. Agrandissement du domaine haute fréquence de la figure 4.7.a

Dans la représentation de Bode adimensionnelle proposée sur la figure 4.9, nous constatons également que, contrairement aux prévisions théoriques (Eq. (IV.1)), les courbes expérimentales obtenues aux différentes épaisseurs ne se superposent pas. En particulier, le comportement de type Warburg (phase égale à 45°) théoriquement attendu à haute fréquence n'est pas observé expérimentalement. Dans cette gamme de fréquence, une diminution de la phase est obtenue lorsque l'épaisseur du film mince d'électrolyte recouvrant l'électrode diminue. Cette dépendance, déjà observée plus haut dans le plan de Nyquist (Figs. 4.7.b et 4.8.b), se traduit par des valeurs relativement faibles des angles de phase mesurés en couche mince. Ainsi, à la fréquence adimensionnelle de 100, la valeur expérimentale de l'angle de phase passe de 37° pour une épaisseur de 300 µm à 24° pour une épaisseur de 20 µm.

La figure 4.9 met également en évidence l'existence d'une distribution en fréquence de la phase mesurée dans le domaine des hautes fréquences (f_{adim} > 1). Cette caractéristique expérimentale, classique dans le domaine des électrodes poreuses [DeLe1], est également en désaccord avec les prévisions théoriques du modèle de diffusion linéaire restreinte (Eq.

(IV.1)). Il existe par ailleurs un décalage entre les fréquences critiques expérimentales (fréquences de transition entre la Zone HF et la Zone BF) et la valeur de 1 théoriquement attendu dans le cas d'une diffusion linéaire restreinte ($f_{c\text{-}théo}$ Fig. 4.8 ; cf. la partie IV.2.1).

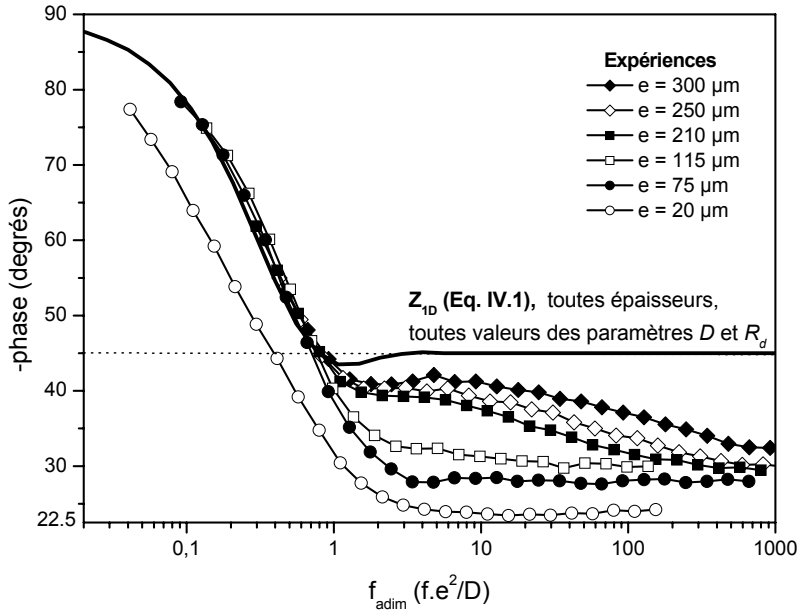


Fig. 4.9: Représentation dite "de Bode adimensionnelle" des résultats expérimentaux en fonction de l'épaisseur du film d'électrolyte , comparaison avec l'impédance théorique de diffusion linéaire restreinte Z_{1D}.

On notera enfin que la partie basse fréquence des diagrammes expérimentaux n'est pas clairement définie sur les figures précédentes (Figs. 4.7-4.9). Ainsi, le comportement capacitif pur limite attendu théoriquement en basse fréquence (asymptote verticale en Nyquist et phase égale à 90° en Bode ; cf. Figs. 4.3 et 4.4) n'a pas été atteint dans la gamme de fréquence explorée au cours des expériences (Figs. 4.7-4.9).

Afin d'expliquer les singularités expérimentales constatées sur les figures 4.7 à 4.9 vis-à-vis du modèle de diffusion linéaire restreinte classique (Eq. IV.1), l'influence de la distribution radiale de potentiel existant du fait de la chute ohmique dans le film d'électrolyte confiné a été prise en compte à l'aide du modèle proposé dans la partie IV.2.2 (modèle LT ; Eq. (IV.24)).

Dans une première étape (Figs. 4.10-4.12), le transport de matière radial a été négligé de sorte que le terme Z_{int} intervenant dans l'équation (IV.24) a été calculé à l'aide de l'expression analytique classique de l'impédance de diffusion linéaire restreinte Z_{1D} (Eq. (IV.1)). Ces calculs ont été réalisés en considérant les paramètres D, R_d, *et* ρ intervenant dans les

équations (IV.1) et (IV.24) respectivement égaux à $6{,}3 \times 10^{-6}$ cm².s^{-1} (cœfficient de diffusion de $Fe(CN)_6^{4-}$), 0,05 Ω.cm^3.s^{-1} et 18 Ω.cm (valeur mesurée expérimentalement en plein bain). Les résultats obtenus suivant cette procédure sont représentés sur les figures 4.10 à 4.12 suivantes.

Comme l'illustrent les figures 4.10.a et 4.11.a, les diagrammes de Nyquist théoriques calculés suivant cette nouvelle procédure présentent en première approche une allure assez similaire à celle obtenue précédemment en négligeant l'effet de la chute ohmique (Figs. 4.7-4.8). Une évolution d'apparence linéaire à haute fréquence suivie d'un arc capacitif aux plus basses fréquences est ainsi observée dans le plan de Nyquist.

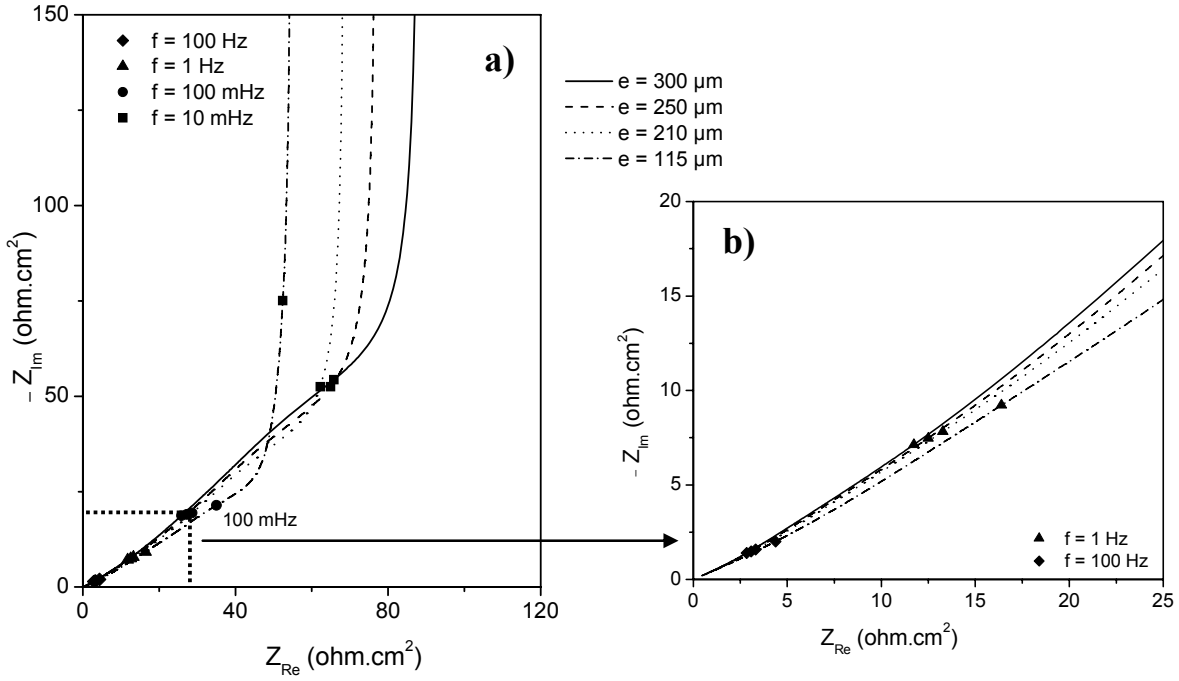


Fig. 4.10: a. Diagrammes d'impédance théoriques calculés pour e ≥ 115 µm avec le modèle ligne de transmission (Eq. (IV.24)) en négligeant le transport radial de matière (terme Z_{int} dans Eq. IV.24 calculé avec Eq.(IV.1)), avec R_0 = 0,5 cm, R_d = 0,05 Ω.cm^3.s^{-1}, $D = 6{,}3 \times 10^{-6}$ cm².s^{-1}, ρ = 18 Ω.cm. b. Agrandissement du domaine haute fréquence de la figure 4.10.a

Dans le cas de films minces "relativement épais" ($95 \leq e \leq 300$ µm), en accord avec l'expérience (Figs. 4.7.a et 4.8.a) et les prévisions obtenues en négligeant la distribution de potentiel (Figs. 4.3), une diminution de la résistance basse fréquence R_{BF} est prévue par le modèle LT à mesure que l'épaisseur du film d'électrolyte diminue (Fig. 4.10.a). En revanche, en deçà de l'épaisseur critique de 95 µm, le modèle LT prévoit au contraire une augmentation

de cette limite réelle basse fréquence lorsque *e* décroît (Figs. 4.11.a et 4.11.c). Cette inversion de tendance prévue correspond bien aux observations expérimentales (Figs. 4.7 et 4.8). Elle est en revanche totalement imprévue lorsque la distribution radiale de potentiel existant dans la cellule n'est pas prise en compte (Eq. (IV.1) ; Fig. 4.3).

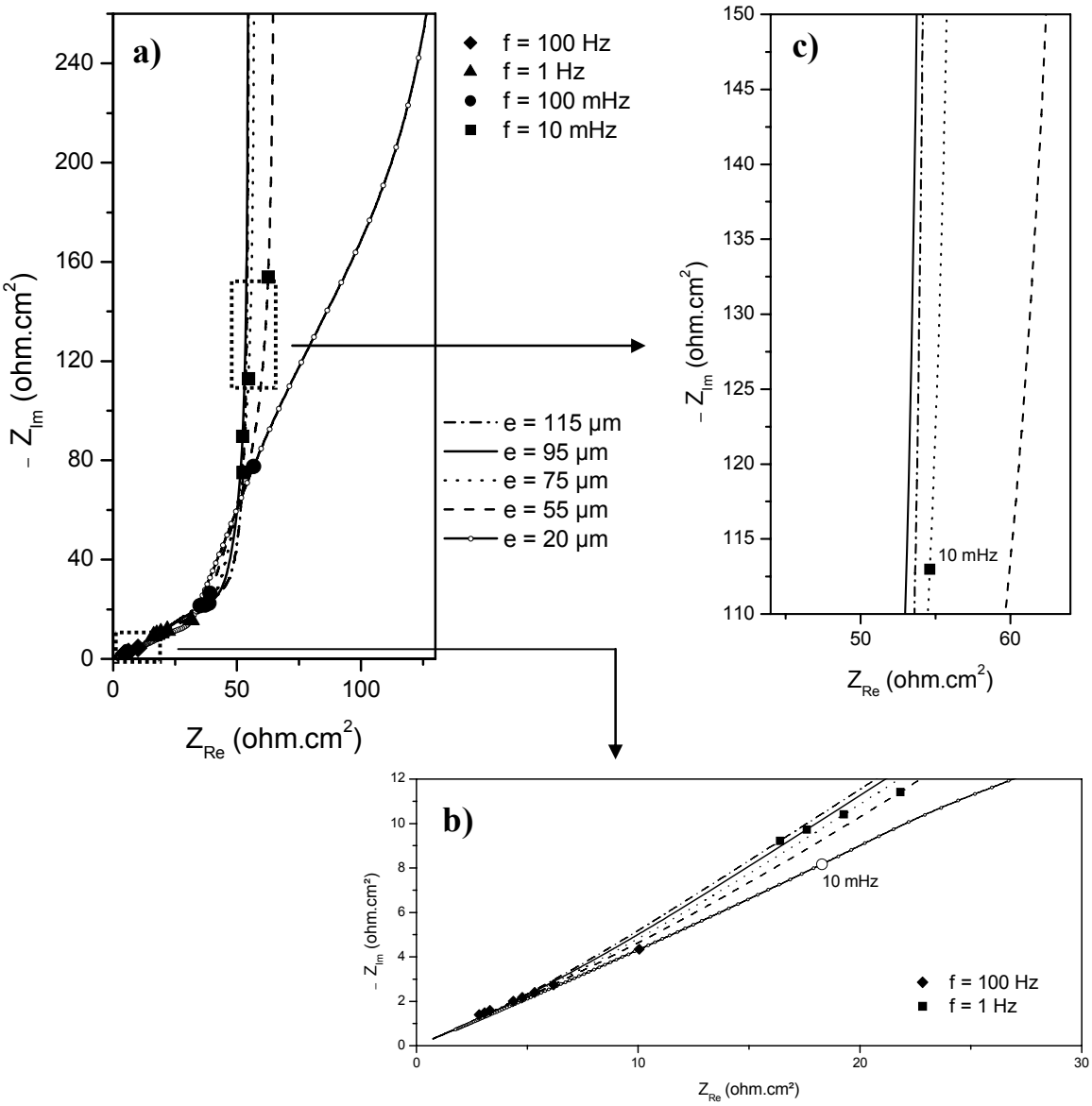
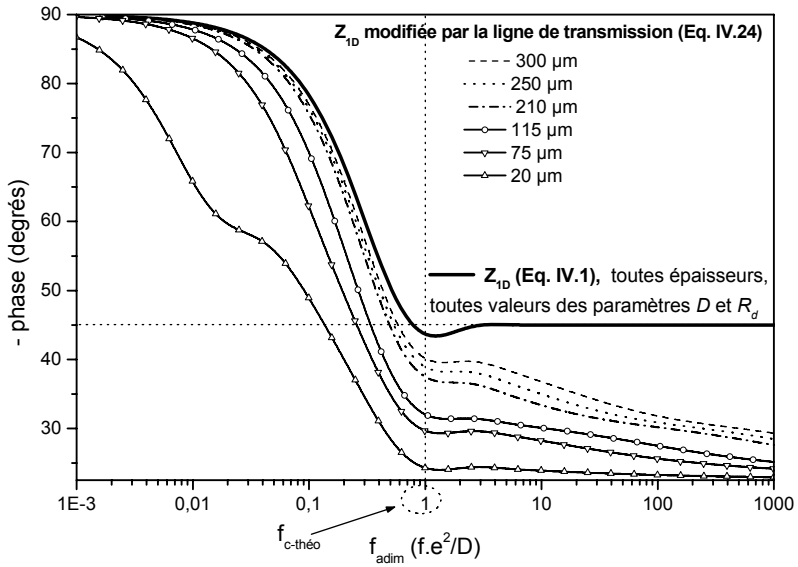


Fig. 4.11: a. Diagrammes d'impédance théoriques calculés pour e ≤ 115 µm avec le modèle ligne de transmission (Eq. IV.24) en négligeant le transport de matière radial (terme Z_{int} dans Eq. IV.24 calculé avec Eq. IV.1), avec R_0 = 0,5 cm, R_d = 0,05 Ω.cm³.s⁻¹, D = 6,3 × 10⁻⁶ cm².s⁻¹, ρ = 18 Ω.cm. b. Agrandissement du domaine haute fréquence de la figure 4.11.a

Le modèle LT (Figs. 4.10.b, 4.11.b et 4.12) prévoît également très bien la diminution de l'angle de phase observée expérimentalement à haute fréquence ($f_{adim} > 1$ sur la figure 4.12) dans toute la gamme d'épaisseurs explorées ($20 \leq e \leq 300$ µm). Comme l'ont déjà rapporté Keddam et coll. [Fiau1, Kedd3], cet effet "d'écrasement" des diagrammes de Nyquist à haute fréquence peut donc également être attribué à la distribution radiale de potentiel qui existe dans les cellules à couche mince cylindrique.

La figure 4.12 met par ailleurs en évidence une évolution des diagrammes de Bode adimensionnels théoriques (calculés par le modèle LT) avec l'épaisseur de la couche d'électrolyte. Cette évolution cohérente avec les résultats expérimentaux présentés précédemment (Fig. 4.9) est également une conséquence de la distribution radiale de potentiel qui existe dans la cellule. En effet, lorsqu'elle n'est pas modifiée par la ligne de transmission introduite par l'équation (IV.24), l'impédance de diffusion linéaire restreinte théorique (Eq. (IV.1) ; Fig. 4.4) est invariante vis-à-vis de l'épaisseur dans ce mode de représentation (Fig. 4.9). On notera enfin que le modèle LT proposé plus haut (Eq. IV.24) permet aussi d'expliquer la distribution en fréquence de l'angle de phase mesuré dans le domaine des hautes fréquences ($f_{adim} > f_{c\text{-}théo}$ sur la figure 4.12).



<u>Fig. 4.12</u>: Représentation dite "de Bode adimensionnelle" des résultats théoriques calculés avec le modèle ligne de transmission (Eq. (IV.24)) en négligeant le transport radial de matière (terme Z_{int} dans Eq. (IV.24) calculé avec (Eq. IV.1)), comparaison avec l'impédance de diffusion linéaire restreinte Z_{1D} (Eq. IV.24), avec $R_0 = 0{,}5$ cm, $R_d = 0{,}05\ \Omega.cm^3.s^{-1}$, $D = 6{,}3 \times 10^{-6}\ cm^2.s^{-1}$, $\rho = 18\ \Omega.cm$.

Les résultats théoriques précédents (Figs. 4.10-4.12) démontrent donc finalement que lorsque le transport radial de matière est négligé dans la cellule, l'impédance de diffusion linéaire obtenue en prenant en compte la distribution radiale de potentiel par le biais du modèle LT est qualitativement en accord avec la plupart des caractéristiques des diagrammes expérimentaux. En effet, ce modèle prévoit bien une évolution non monotone de R_{BF} avec l'épaisseur du film d'électrolyte et une distribution en fréquence de la phase haute fréquence qui dépend également de cette épaisseur. De part l'ampleur des modifications introduites par cette distribution de potentiel sur les diagrammes, ces résultats (Figs. 4.10-4.12) démontrent bien l'absolue nécessité de prendre en compte cet effet dans l'interprétation des impédances mesurées dans des cellules à couches mince cylindrique comportant une macroélectrode (R_0 = 0,5 cm dans notre cas).

D'un point de vue quantitatif, l'accord entre les diagrammes expérimentaux (Figs. 7-9) et les résultats théoriques (Figs. 10-12) présentés plus haut demeure cependant imparfait. En particulier, on peut remarquer que la valeur de la fréquence critique théorique $f_{c\text{-}théo}$ prévue par le modèle de diffusion linéaire restreinte (Eq. IV.1) n'est pas modifiée par l'introduction la ligne de transmission. Ainsi, lorsque le transport radial est négligé, la valeur élevée, en comparaison de la valeur théorique, de la fréquence critique expérimentale (Fig. 4.9) demeure inexpliquée quel que soit le modèle utilisé (diffusion linéaire restreinte suivant l'équation (IV.1) ou diffusion linéaire restreinte modifiée par le modèle LT suivant l'équation (IV.24)).

Afin d'expliquer cet écart entre la théorie et l'expérience, l'influence éventuelle du transport radial de matière sur l'impédance de diffusion a été étudiée sur notre macroélectrode (R_0 = 0,5 cm). Cette influence avait déjà été mise en évidence par Gabrielli et coll. [Gabi2] dans le cas d'une microélectrode (cf. partie II.3.4). D'un point de vue théorique, une adaptation du modèle proposé précédemment par Gabrielli et coll. [Gabi2] a donc été utilisée pour calculer numériquement et en deux dimensions le terme Z_{int} intervenant dans l'équation (IV.24). Par ailleurs, de nouvelles mesures d'impédance ont été conduites dans une gamme de fréquences plus étendue que celle explorée précédemment (Figs. 4.7-4.8) afin de caractériser plus clairement le comportement basse fréquence des diagrammes expérimentaux. Dans certains cas, ces mesures ont été réalisées jusqu'à des fréquences inférieures à 100 µHz. Les résultats théoriques et expérimentaux obtenus à l'aide de cette nouvelle procédure sont résumés sur la figure 4.13.

Comme l'illustre cette figure, une constante de temps additionnelle est mise expérimentalement en évidence lorsque les mesures d'impédance sont étendues à des fréquences très faibles (Zone TBF sur la figure 4.13). L'existence de cette constante se

manifeste clairement par l'existence d'un maximum de l'angle de phase sur la figure 4.13. La valeur de ce maximum croît à mesure que l'épaisseur du film d'électrolyte décroît. Dans la gamme d'épaisseurs explorée (70 à 185 µm), cette valeur est comprise entre 73 et 83°. La fréquence adimensionnelle correspondant à ce maximum s'accroît également à mesure que l'épaisseur du film d'électrolyte décroît. Ce comportement basse fréquence ne peut absolument pas être expliqué en considérant un transport de matière uniquement normal à la surface de l'électrode (Fig. 4.12).

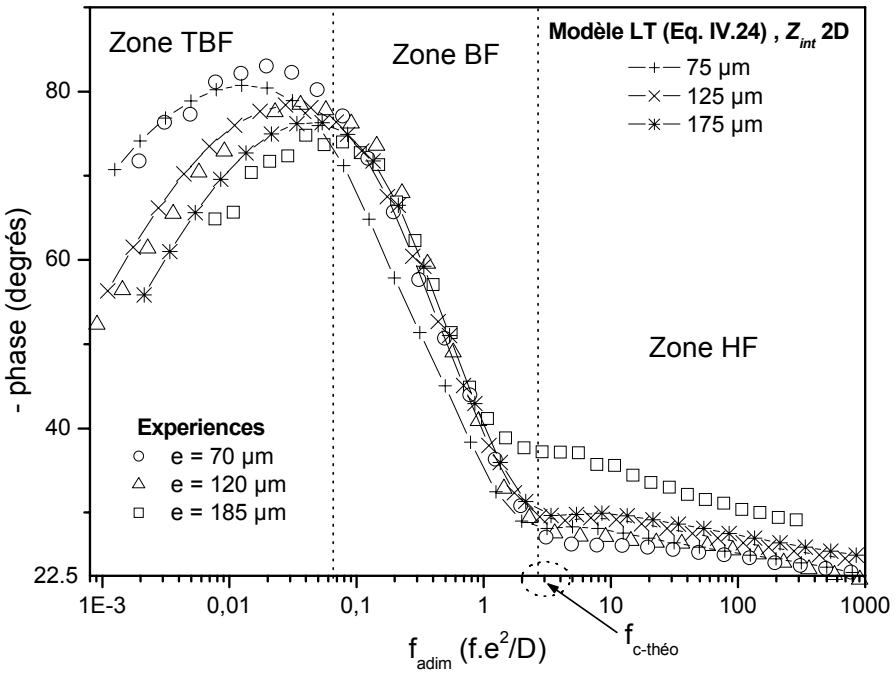


Fig. 4.13: Représentation dite "de Bode adimensionnelle" des résultats théoriques calculés avec le modèle ligne de transmission (Eq. IV.24) en prenant en compte le transport de matière radial (terme Z_{int} dans Eq. IV.24 calculé numériquement à l'aide d'une adaptation du modèle de Gabrielli et coll [Gabi2] avec Eq. IV.1), comparaison avec les mesures expérimentales réalisées jusqu'aux très basses fréquences, avec R_0 = 0,5 cm, R_d = 0,05 Ω.cm³.s⁻¹, D = 6,3 × 10⁻⁶ cm².s⁻¹, ρ = 18 Ω.cm.

On remarqua en revanche sur la figure 4.13 que les diagrammes calculés en prenant en compte à la fois la distribution radiale de potentiel et le transport radial de matière sont en bon accord avec les diagrammes expérimentaux. Le comportement basse fréquence est totalement prévu par le modèle tandis que la valeur de la fréquence critique théorique $f_{c\text{-théo}}$ apparaît cette fois très proche de celles des fréquences de coupure mesurées expérimentalement (contrairement a ce qui était obtenu sur la figure 4.12). Dans le domaine des hautes

fréquences, en accord avec les résultats déjà obtenus en raisonnant en une dimension (Fig. 4.12), le modèle LT proposé dans la partie IV.2 permet bien d'expliquer la faiblesse relative des angles de phase expérimentaux tout comme la dépendance de ces derniers à la fréquence. Ainsi, dans la continuité du travail réalisé précédemment par Gabrielli et coll. [Gabi2] sur microélectrode, la constante de temps mis en évidence à très basse fréquence est attribuée au transport radial de matière existant dans la cellule à couche mince. Nos mesures montrent également, en accord avec les conclusions de Gabrielli et coll. [Gabi2], que la modélisation globale des diagrammes d'impédance expérimentaux requiert la prise en compte de cette contribution supplémentaire. Cependant, contrairement à ce qui avait été obtenu sur microélectrode [Gabi2], nos résultats montrent que cette contribution n'est pas nécessairement observable sur macroélectrode dans la gamme de fréquences classiquement utilisée lors des mesures d'impédance (100 kHz-1mHz). Dans le cas de la cellule à couche mince utilisée au cours de notre étude (macroélectrode de 10 mm de diamètre), les mesures ont du être étendues jusqu'à des fréquences inférieures à 100 µHz dans certains cas pour observer cette contribution radiale. Par ailleurs, en accord avec les travaux de Keddam et coll. [Kedd3, Fiau1] nos résultats montrent également que la modélisation correcte de l'impédance mesurée sur macroélectrode dans une cellule à couche mince cylindrique requiert la prise en compte de la distribution radiale de potentiel qui existe dans la cellule (du fait de la chute ohmique). Ceci peut se faire analytiquement tout en prenant réellement en considération la géométrie cylindrique de la cellule à l'aide du modèle proposé dans la partie IV.2.2 du présent mémoire. Les résultats obtenus par Gabrielli et coll. [Gabi2] démontrent a priori quant à eux que la contribution de cette distribution de potentiel devient négligeable dans l'impédance mesurée sur une microélectrode dans une cellule à couche mince.

IV.4 Conclusion du chapitre IV

L'impédance de diffusion d'une espèce électroactive a été étudiée théoriquement et expérimentalement dans une cellule à couche mince cylindrique comprenant une électrode de grande taille (plusieurs millimètres de diamètre). Cette étude a permis de mesurer, pour la première fois à notre connaissance, l'impédance de diffusion restreinte dans ce type de cellule. En accord avec Gabrielli et coll. [Gabi2], une contribution du transport radiale a pu être mise en évidence dans l'impédance mesurée. Cette contribution, modélisable numériquement, apparaît cependant à des fréquences extrêmement basses sur macroélectrode (parfois inférieures à 100 µHz dans notre cas). En accord avec Keddam [Kedd3, Fiau1], une

contribution très importante de la chute ohmique dans l'impédance a également été mise en évidence. Dans le cas des cellules à couche mince cylindrique, un modèle analytique de type ligne de transmission a été proposé afin de prendre en compte cet effet dans le calcul de l'impédance.

Les résultats établis dans le cadre de cette étude ont finalement deux conséquences pratiques importantes :

1) La contribution du transport radial dans l'impédance mesurée dans la cellule développée dans la partie III du présent mémoire ne se manifestera pas de façon explicite dans la gamme de fréquence classiquement utilisée lors des mesures d'impédance (100 kHz – 1 mHz).

2) La prise en compte de la distribution radiale de potentiel existant dans cette cellule est primordiale pour interpréter les diagrammes mesurés de façon correcte. Cette prise en compte peut se faire par le biais du modèle proposé dans la partie IV.2.2 du présent chapitre.

Les deux points énoncés ci-dessus seront très utiles pour l'interprétation des spectres d'impédance mesurés lors de l'étude de corrosion rapportée dans le chapitre V du présent mémoire.

V. Etude expérimentale de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO_2 dissous

Comme discuté précédemment (partie II.3.3), les phénomènes de corrosion des aciers en milieu confiné contenant du CO_2 dissous n'ont été que peu étudiés par le passé [Tara1-2, Desa1, Poin1, Ropi1]. En particulier, aucune mesure électrochimique n'a été réalisée à notre connaissance dans le cas d'électrodes recouvertes de films minces de liquide d'épaisseurs de l'ordre d'une centaine de micromètres directement exposés à une phase gazeuse contenant du CO_2.

Dans le cadre de cette thèse, de telles mesures, principalement d'impédance, ont pu être réalisées à l'aide du montage présenté dans le chapitre III. La corrosion d'un acier faiblement allié FM 35 trempé revenu a ainsi été étudiée à 20°C en présence de CO_2 dissous à des taux de confinement de 0,03 $mL.cm^{-2}$ et 0,01 $mL.cm^{-2}$. L'influence de la pression partielle de CO_2 sur les phénomènes de corrosion a également été évaluée en faisant varier ce paramètre expérimental (1 ou 0,1 bar). Préalablement à cette étude en milieu confiné, des mesures ont également été réalisées dans des conditions de plein bain à titre de référence.

Après un bref exposé des conditions dans lesquelles se sont déroulées les différentes expériences mises en oeuvre, les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude de corrosion en milieu confiné seront présentés et commentés dans le présent chapitre.

V.1 Procédure expérimentale

La cellule à couche mince utilisée a été présentée dans le chapitre III. Un disque d'acier FM 35 trempé revenu (composition en annexe A.4) de 10 mm de diamètre a servi d'électrode de travail. La géométrie de la zone confinée a été réglée à l'aide de la méthode des courbes d'approche multiple (cf. partie III.1). A l'aide de cette procédure, la précision du réglage de l'épaisseur moyenne de la couche d'électrolyte est estimée à ± 5 µm, l'erreur de parallélisme entre deux bords diamétralement opposés de l'électrode est estimée quant à elle à 10 µm au maximum.

Toutes les mesures ont été effectuées dans des solutions aqueuses de K_2SO_4 (Sigma) 0.01 M désaérées et saturées en CO_2 dissous (P_{CO_2} égale à 1 ou 0,1 bar selon les cas). Lors des expériences réalisées à une pression partielle de 0,1 bar de CO_2, un mélange N_2 / CO_2 contenant 10 % de CO_2 a été utilisé pour saturer les solutions.

Pour les expériences réalisées en plein bain, la saturation en CO_2 des solutions a été obtenue en maintenant un barbotage de gaz durant une nuit préalablement à l'immersion de l'échantillon d'acier.

Dans le cas des expériences réalisées sous confinement, une procédure différente a été utilisée. La solution fut tout d'abord désaérée à l'aide un barbotage de N_2 durant une nuit préalablement à la phase de positionnement de la cellule. Cette phase de positionnement a ensuite été également réalisée en condition désaérée en l'absence de CO_2 grâce à un apport d'azote dans la cellule (apport d'azote dans la zone confinée et bullage à l'extérieur de cette zone). Une fois cette phase de réglage achevée, l'apport d'azote a été remplacé par un apport de CO_2 afin de débuter l'expérience de corrosion proprement dite. Une telle procédure a dû être adoptée afin d'éviter qu'une corrosion trop importante n'ait lieu durant la phase de positionnement de la cellule (cf. partie III.2.1). En effet, la résistance d'électrolyte servant à mesurer les épaisseurs durant cette phase étant dépendante de la conductivité de la solution, l'accumulation de produits de corrosion a dû être limitée afin de ne pas fausser le positionnement géométrique de la cellule.

Lors des mesures (en plein bain ou en milieu confiné), une légère surpression de CO_2 a été maintenue dans la cellule électrochimique à l'aide d'un bullage permanent à l'extérieur de la zone confinée afin d'éviter toute contamination par l'atmosphère ambiante.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un dispositif tout à fait classique composé d'un analyseur de fonction de transfert Solartron 1250 et d'un potentiostat-galvanostat Solartron 1286 tous deux pilotés par un ordinateur. Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, chaque mesure a été répétée au moins deux fois dans chacune des conditions expérimentales testées. Une Electrode Standard au Sulfate (ESS) et une large grille de platine ont été utilisées respectivement comme électrode de référence et contre électrode. Ces deux électrodes ont été placées en dehors de la zone confinée. Les mesures ont été réalisées à la température régulée de 20°C ± 1°C.

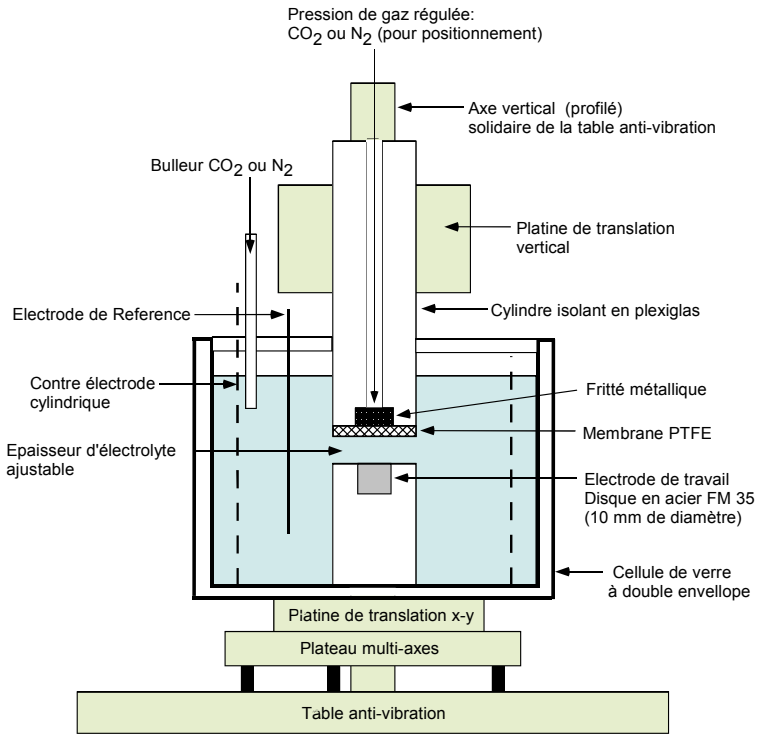


Fig. 5.1: Schéma de la couche mince utilisée pour les mesures d'impédance

V.2 Résultats expérimentaux et discussion

V.2.1 Mesures en plein bain

Les potentiels de corrosion, les courbes courant-tension, et les diagrammes d'impédance mesurés dans des conditions de plein bain (P_{CO_2} = 1 et 0,1 bar) sont rapportés et discutés dans la présente partie.

V.2.1.a Potentiel d'abandon

Dans chacun des deux cas étudiés (P_{CO_2} = 1 bar et P_{CO_2} = 0,1 bar), un potentiel de corrosion très stable a été mesuré tout au long de l'immersion de l'acier (temps d'immersion compris entre 48 et 60 h). Sous 1 bar de CO_2 la valeur de ce potentiel est de -1,100 ± 0,005 V/ESS. Sous 0,1 bar de CO_2 la valeur de ce potentiel est de -1,090 ± 0,005 V/ESS.

V.2.1.b. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation stationnaires mesurées en plein bain après 48 heures de maintien au potentiel de corrosion sont présentées sur la figure 5.2.

Comme l'illustre cette figure, un plateau de courant cathodique "incliné" est obtenu dans les deux cas étudiés (P_{CO_2} = 1 bar et P_{CO_2} = 0,1 bar). Ce comportement cathodique est attribué à la limitation, de nature mixte (cinétique de la réaction chimique de dissociation du CO_2 dissous et diffusion), du courant de réduction des protons en présence de CO_2 dissous (cf. VI.1). L'inclinaison de ce plateau, non observée pour des densités de courants plus élevées sur une électrode tournante en acier inoxydable (cf. partie VI.1), est attribuable, quant à elle, à la contribution cinétique non négligeable de la réaction de réduction de l'eau dans les conditions des expériences (électrode statique, P_{CO_2} relativement faible). La part de cette contribution augmente ainsi logiquement lorsque le courant limite de réduction des protons diminue à l'électrode lors du passage d'une pression partielle de CO_2 de 1 à 0,1 bar (Fig. 5.2).

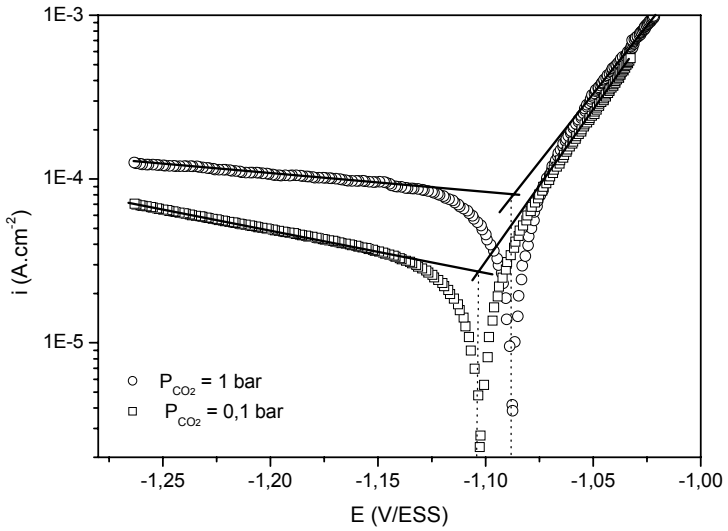


Fig. 5.2: Courbes de polarisation stationnaires mesurées en plein bain à 20°C.

Le courant cathodique mesuré diminue d'un facteur 3 lorsque la pression partielle de CO_2 passe de 1 à 0,1 bar. Cette diminution peut être attribuée à une augmentation du pH de la solution. En effet, lorsque la pression partielle de CO_2 évolue de 1 à 0,1 bar, le pH d'équilibre théorique de la solution passe de 3,92 à 4,42 selon CORMED (diminution d'un facteur 3 de la concentration en proton). Par ailleurs, on observe que le plateau de courant cathodique semble

atteint au potentiel de corrosion (Fig. 5.2). La cinétique de corrosion est donc sous contrôle cathodique aux deux pressions partielles étudiées. Ainsi, un rapport de 3 est également obtenu entre les courants de corrosion mesurés par extrapolation des pentes des droites anodiques et cathodiques au potentiel de corrosion. Ces courants de corrosion valent $8{,}1\times10^{-5}$ A.cm^{-2} et $2{,}7\times10^{-5}$ A.cm^{-2} (soit environ 950 et 320 µm/an) respectivement sous 1 bar et 0,1 bar.
La portion anodique des courbes de polarisation est, contrairement au cas de la portion cathodique, sensiblement invariante vis-à-vis de la pression partielle de CO_2. Ainsi, sur la base des simples mesures stationnaires rapportées sur la figure 5.2, il n'apparaît pas, en accord avec les observations de Gray et coll. [Gray1], d'influence nette de la pression partielle de CO_2 sur la cinétique de dissolution anodique de l'acier aux faibles surtensions anodiques.

V.2.1.c Mesures d'impédance

Les diagrammes d'impédance mesurés en plein bain en présence de CO_2 dissous se sont révélés remarquablement stables au cours de l'immersion. Ainsi, aucune évolution sensible des diagrammes n'a pu être observée entre 1h et 50 h d'immersion. Ces diagrammes sont présentés sur la figure 5.3. Sur cette même figure, ils sont comparés à un résultat, extrait de la littérature, obtenu sur acier peu allié à une pression partielle de 1 bar de CO_2 (Fig.5.3.b d'après Mattos et coll. [Matt1]).
Le diagramme mesuré sous 1 bar de CO_2 (Fig. 5.3.a) présente une boucle capacitive haute fréquence suivie d'une boucle inductive dans une gamme de fréquence intermédiaire puis d'une seconde boucle capacitive aux faibles fréquences. Le mécanisme de corrosion de l'acier se caractérise donc par l'existence d'au moins trois constantes de temps.
Ce diagramme apparaît en très bon accord avec les résultats obtenus précédemment par Mattos et coll. [Matt1] en milieu NaCl dilué sur un acier également faiblement allié après 3 h d'immersion (acier API 5LX GR60 dans leur cas). Cet accord tient à la fois à l'allure générale des spectres, aux fréquences caractéristiques de l'impédance et au module de cette dernière. Comme le rapportent Mattos et coll. [Matt1], ce comportement est également très similaire à celui observé lors de la dissolution anodique du fer en milieu acide contenant des sulfates ou des chlorures [Matt4]. En ce sens, le mécanisme de cette dissolution ne semble pas modifiée par la présence de CO_2 dans la solution. Tout comme Mattos et coll. [Matt4] et comme le confirment également certaines mesures réalisées en couche mince (cf. V.2.3), nous attribuerons donc la réponse observée par SIE sur la figure 5.3 au processus de dissolution anodique de l'acier. Nous assimilerons de plus, en première approche, ce processus de

dissolution à celui observé classiquement [Kedd1-2, Matt4] lors de la dissolution des aciers en milieu acide.

Toujours en accord avec Mattos et coll. [Matt4], la boucle capacitive haute fréquence sera considérée comme la réponse associée à la mise en parallèle de la résistance de transfert de charge et de la capacité (non idéale dans notre cas) de l'interface.

Nous pouvons noter que l'observation d'une impédance correspondant à celle de la réaction anodique au potentiel de corrosion est cohérente avec les mesures stationnaires présentées sur la figure 5.2. En effet, d'une façon générale, l'impédance mesurée au potentiel de corrosion d'un métal résulte de la mise en parallèle des impédances associées aux processus anodique et cathodique. Si l'on suppose que le courant cathodique de plateau est atteint au potentiel de corrosion dans notre cas (Fig. 5.2), le module de l'impédance associée à ce processus est naturellement très élevé vis-à-vis de celui de l'impédance anodique. Il est donc normal que cette dernière impédance soit celle qui est principalement observée expérimentalement au potentiel de corrosion.

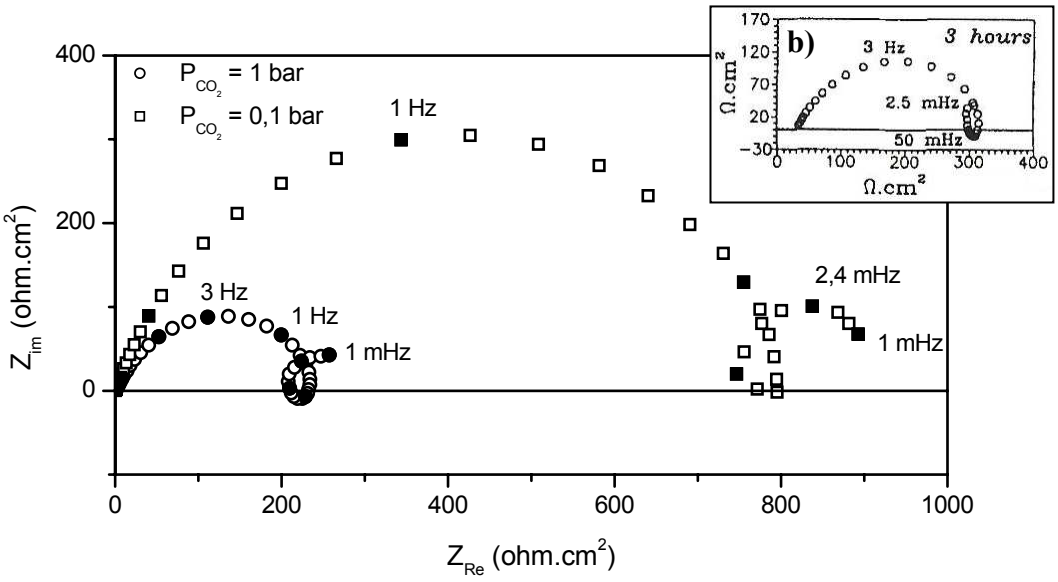


Fig. 5.3: a. Diagrammes d'impédance mesurés en plein bain sur un acier FM 35 au potentiel de corrosion dans K_2SO_4 0,01 M (○ P_{CO_2} =1bar ; □ P_{CO_2} = 0,1 bar; 20°C ; électrode statique)

b. Diagrammes d'impédance mesurés en plein bain par Mattos et coll [Matt1] sur un acier API 5LX au potentiel de corrosion dans NaCl 1% (P_{CO_2} =1bar ; 20°C ; électrode statique).

Le diagramme obtenu sous 0,1 bar de CO_2 (Fig. 5.3.a) est qualitativement très similaire à celui obtenu sous 1 bar de CO_2. Ainsi, le nombre et la nature des boucles observées sont identiques. La pression partielle de CO_2 a cependant une large influence sur le module de l'impédance mesurée. Le diamètre de la boucle capacitive haute fréquence évolue en effet de 240 à environ 800 Ω.cm² lorsque la pression partielle de CO_2 passe de 1 à 0,1 bar. On peut également remarquer que l'augmentation du diamètre de cette boucle capacitive d'un facteur 3,3 s'effectue dans un rapport quasiment inverse à celui des courants de corrosion mesurés par extrapolation des droites de Tafel (Fig. 5.2). En ce sens, le diamètre de cette boucle semble bien correspondre à la résistance de transfert de charge à l'interface.

Nous constatons également une évolution des fréquences caractéristiques des diagrammes lorsque la pression partielle de CO_2 varie. Cette évolution apparaît encore mieux sur le diagramme de Bode proposé sur la figure 5.4. Un glissement de la boucle capacitive haute fréquence vers les basses fréquences lorsque la pression partielle de CO_2 diminue est ainsi mis en évidence sur cette figure. La boucle capacitive basse fréquence se décale au contraire vers les hautes fréquences lorsque la pression partielle de CO_2 diminue.

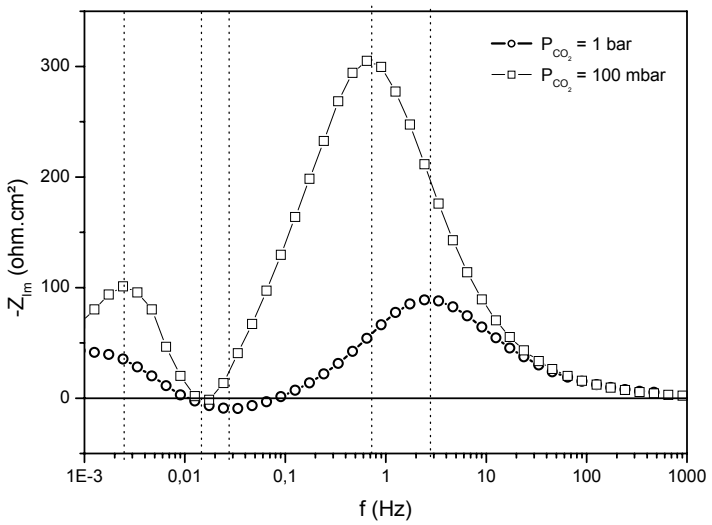


Fig. 5.4: Représentation de Bode des résultats de la figure 5.3.
(Influence de la pression partielle de CO_2 sur les diagrammes d'impédance mesurés en plein bain)

Une évolution de la taille de la boucle inductive relativement à celle de la boucle capacitive haute fréquence est également perceptible sur les figures 5.3 et 5.4 lorsque la pression partielle de CO_2 évolue. Cette évolution apparaît encore plus nettement, comme l'illustre la figure 5.5, en normalisant l'impédance mesurée par rapport au diamètre de la boucle

capacitive haute fréquence. Sur ces diagrammes, que nous appellerons diagrammes de Nyquist adimensionnels, nous observons ainsi sur une diminution marquée de l'effet inductif lorsque la pression partielle de CO_2 diminue.

Le glissement en fréquence de la boucle capacitive haute fréquence, observé sur les figures 5.4 et 5.3, peut s'expliquer par l'augmentation de la résistance de transfert de charge induit par le changement de pH intervenant lors de la diminution de la pression partielle de CO_2. Les modifications de la boucle inductive et des fréquences caractéristiques dans la partie basse fréquence des diagrammes laissent supposer une influence de la pression partielle de CO_2, éventuellement par le biais du pH, sur les processus d'adsorption intervenant à l'électrode durant la dissolution anodique de l'acier.

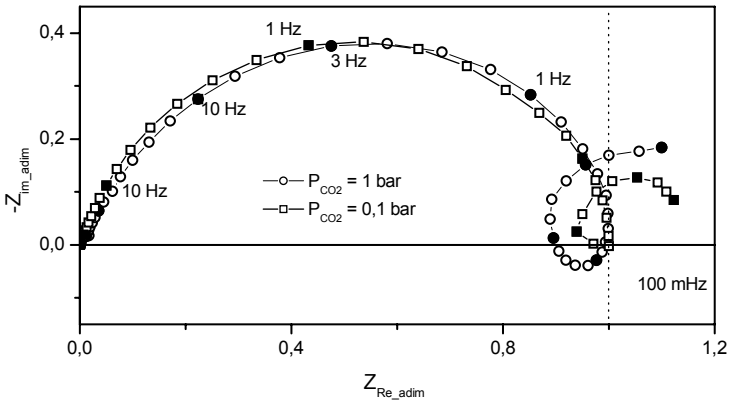


Fig. 5.5: Représentation de Nyquist adimensionnelle des résultats de la figure 5.3.
(Influence de la pression partielle de CO_2 sur les diagrammes d'impédance mesurés en plein bain)

En conclusion, la corrosion de l'acier apparaît sous contrôle cathodique en plein bain en l'absence d'agitation forcée de l'électrolyte. Les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de corrosion correspondent ainsi essentiellement à une réponse à anodique. Ce mécanisme de dissolution comporte au moins trois étapes réactionnelles et semble en première approche assez similaire à celui obtenu en l'absence de CO_2 dans un milieu acide. Lorsque la pression partielle de CO_2 diminue, bien que le mécanisme de corrosion ne semble pas fondamentalement changé, la vitesse de corrosion diminue et les fréquences caractéristiques des diagrammes sont modifiées. Ceci peut peut-être être attribué à la diminution de pH associée à un tel changement de pression partielle. Cependant le changement de comportement inductif observé (diamètre et fréquence caractéristique de la boucle) laisse

supposer une intervention du CO_2 dissous dans le mécanisme de dissolution anodique de l'acier. Cette intervention ne se traduit cependant pas par un effet cinétique évident sur la portion anodique des courbes de polarisation stationnaires mesurées.

V.2.2 Mesures d'impédance en milieu confiné sous 1 bar: généralités et effet de la distribution de potentiel

Comme nous le verrons plus loin, les diagrammes mesurés en milieu confiné évoluent tout d'abord avec le temps d'immersion puis semblent se stabiliser après une période généralement de l'ordre de 24 h. Un diagramme qualitativement représentatif des résultats obtenus en milieu confiné après cette période de stabilisation apparente est présenté sur la figure 5.6. Ce diagramme, choisi à titre d'exemple, a été tracé après 26 h d'immersion dans le cas d'un film de 300 µm d'épaisseur exposé à une pression de CO_2 égale à 1 bar. Il est comparé (Fig. 5.6) au résultat obtenu en plein bain à la même pression partielle de CO_2 (1 bar).

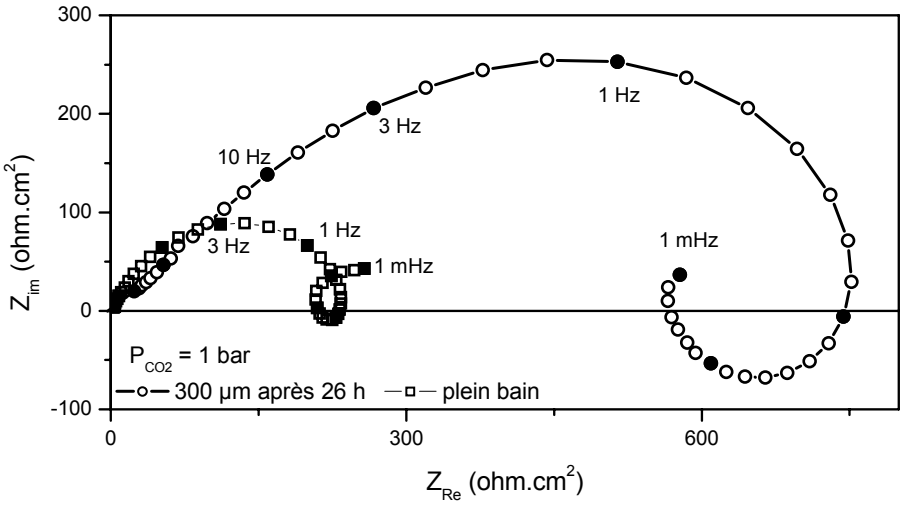


Fig. 5.6: Diagramme d'impédance typique de ceux obtenus en milieu confiné au potentiel de corrosion (après 26 h d'immersion ; e = 300 µm ; P_{CO_2} = 1 bar ; acier FM 35; K_2SO_4 0,01 M), comparaison avec le diagramme obtenu en plein bain sous 1 bar de CO_2

Comme l'illustre la figure 5.6, l'impédance mesurée en milieu confiné au potentiel de corrosion présente qualitativement la même structure que celle obtenue en plein bain. Ainsi, trois boucles apparaissent sur les diagrammes: une boucle capacitive haute fréquence suivie

d'une boucle inductive aux fréquences intermédiaires et d'une boucle capacitive aux basses fréquences. En ce sens, le mécanisme de corrosion de l'acier ne semble pas fondamentalement changé par le confinement.

En milieu confiné, le module de l'impédance mesurée est cependant systématiquement supérieur à celui obtenu en plein bain (Fig. 5.6). En comparaison des spectres mesurés en plein bain, cette augmentation explique le glissement en fréquence de la boucle capacitive haute fréquence en milieu confiné. Ce glissement, qui consiste essentiellement en un déplacement des fréquences caractéristiques vers les basses fréquences, concerne également la boucle capacitive basse fréquence comme l'illustre plus clairement la figure 5.7. Le confinement semble en revanche peu affecter la fréquence caractéristique de la boucle inductive obtenue.

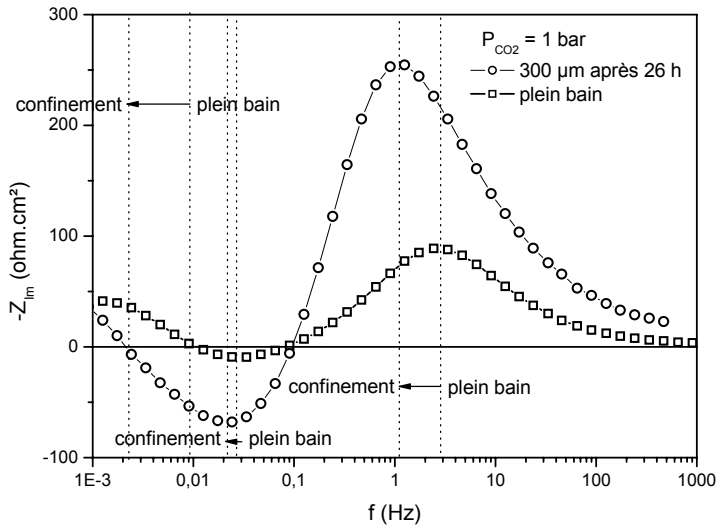


Fig. 5.7: Mêmes résultats que Fig. 5.6 mais sous formes de diagrammes de Bode

Sous 1 bar de CO_2, le confinement semble cependant renforcer la contribution inductive observée sur les diagrammes en comparaison des résultats obtenus en plein bain (Fig. 5.6 et 5.7). Nous verrons que ce constat est moins évident sous 0,1 bar de CO_2 (cf. partie V.2.6). Cette évolution de la boucle inductive, relativement aux diamètres des boucles capacitives observées, apparaît encore plus nettement dans la représentation de Nyquist adimensionnelle (Fig. 5.8).

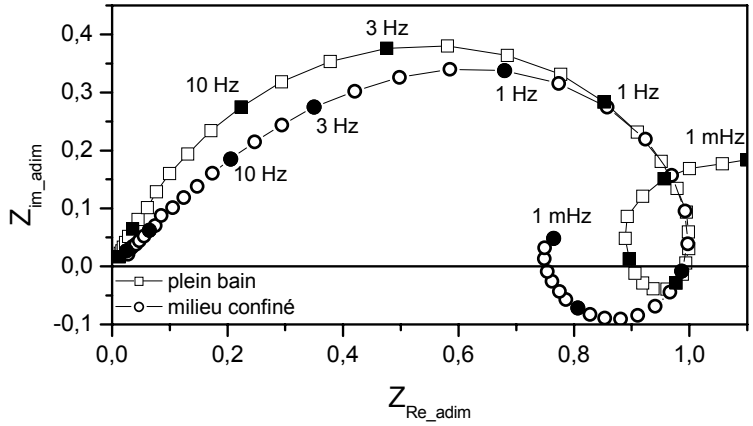


Fig. 5.8: Mêmes résultats que Fig. 5.6 mais sous formes de diagrammes de Nyquist adimensionnels

En complément de la figure 5.6, la figure 5.8 fait également bien ressortir l'effet "d'écrasement" des diagrammes en environnement confiné, matérialisé par la diminution de l'angle de phase à haute fréquence. La possibilité d'expliquer cette évolution des diagrammes par la prise en compte de la distribution radiale de potentiel existant dans la cellule à couche mince a été étudiée. Dans ce but, le modèle de type ligne de transmission (modèle LT) développé dans le chapitre IV de ce mémoire a été utilisé. L'impédance modifiée par la ligne de transmission a ainsi été calculée à l'aide de l'équation (IV.24) et à partir des points expérimentaux mesurés en plein bain. Les paramètres intervenant dans ce calcul sont l'épaisseur du film d'électrolyte e, le rayon de l'électrode R_0 (0,5 cm dans notre cas) et la résistivité de l'électrolyte ρ (cf. partie IV.2.2). Le paramètre ρ, mesurable en plein bain, est susceptible d'évoluer en milieu confiné au cours de l'immersion du fait de l'accumulation des produits des réactions interfaciales. Les calculs ont donc été réalisés pour deux valeurs de ce paramètre:

ρ = 360 Ω.cm , valeur qui correspond à celle mesurée en plein bain

ρ = 150 Ω.cm, concentration de charge ionique égale à 2,4 fois celle existant en plein bain.

La comparaison entre l'impédance "plein bain" modifiée par la ligne de transmission et l'impédance mesurée très peu de temps après immersion (30 min après immersion) dans une couche mince de 300 µm d'épaisseur est présentée sur la figure 5.9.

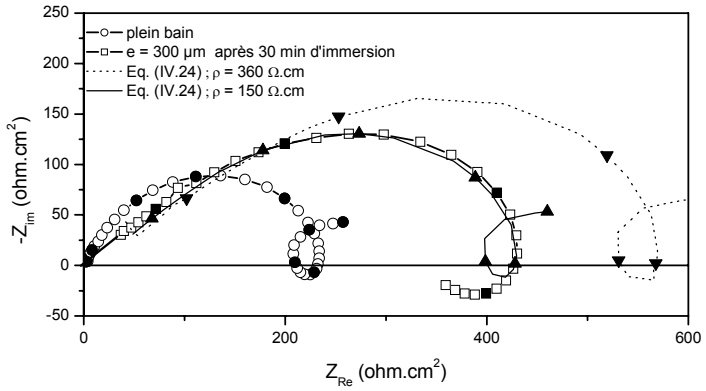


Fig. 5.9: Influence de la distribution de potentiel (Eq. (IV.24); ρ = 360 ou 150 Ω.cm) sur l'impédance mesurée au potentiel de corrosion en plein bain, comparaison avec le diagramme expérimental obtenu en couche mince après 30 min d'immersion (P_{CO_2} = 1 bar ; acier FM 35; K_2SO_4 0,01 M)

Comme l'illustre la figure 5.9, la distribution radiale de potentiel existant dans la cellule permet d'expliquer l'allure haute fréquence des diagrammes expérimentaux. Elle est également à l'origine de l'augmentation immédiate après immersion du diamètre de la boucle capacitive haute fréquence. D'un point de vue pratique, la contribution de cette distribution de potentiel, d'autant plus marquée que la résistivité ρ du film d'électrolyte confiné est importante (cf. Fig. 5.9) et que l'épaisseur de la couche mince est faible (cf. chapitre IV), devra donc être prise en compte afin de ne pas surestimer la résistance de transfert de charge mesurée aux faibles temps d'immersion en milieu confiné. Au-delà de quelques heures d'immersion, nous verrons cependant plus loin que l'effet de cette contribution semble devenir négligeable à la fréquence à laquelle est mesurée la résistance de transfert de charge (cf. partie V.2.5.c).

La contribution de la distribution radiale de potentiel explique également le décalage vers les hautes fréquences des diagrammes d'impédance mesurés très peu de temps après immersion (Fig. 5.10). Elle n'explique néanmoins ni le caractère inductif plus marqué des diagrammes d'impédance (Fig. 5.9) ni le glissement vers les basses fréquences observé en milieu confiné après des temps d'immersion supérieurs à quelques heures (cf. Fig. 5.7 et partie V.2.4). Concernant ce dernier point, ce glissement est explicable par l'augmentation de la résistance de transfert de charge avec le temps d'immersion et est donc cohérent avec une augmentation du pH en milieu confiné.

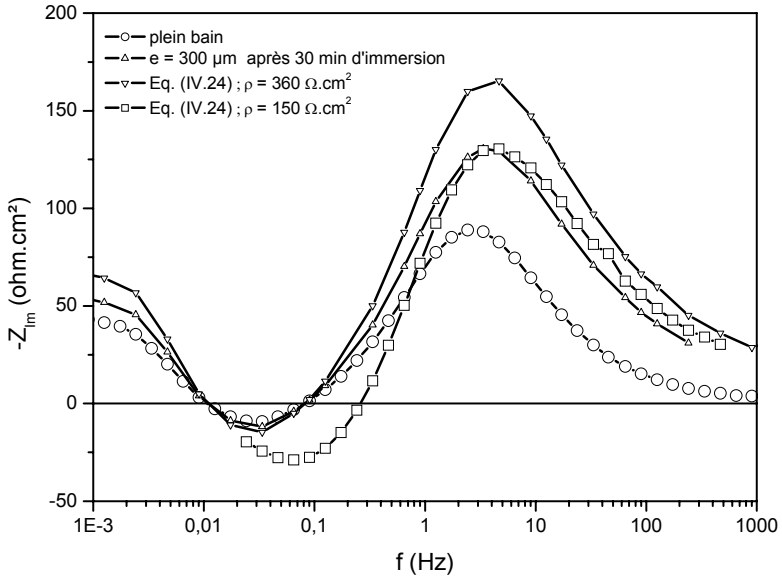


Fig. 5.10: Diagrammes de Bode associés aux résultats présentés Fig. 5.8.

En conclusion, cette analyse générale de l'impédance mesurée en milieu confiné révèle que celle-ci est qualitativement très similaire à celle obtenue en plein bain. Le mécanisme de corrosion de l'acier FM35 en présence de CO_2 dissous ne semble donc pas fondamentalement changé par le confinement. Le confinement de l'électrode se traduit néanmoins par une augmentation du module de l'impédance. Aux temps d'immersion courts, l'existence d'une distribution radiale de potentiel dans la cellule à couche mince contribue pour partie à cette augmentation. Cette distribution contribue également à une déformation ("écrasement") des diagrammes dans le domaine des hautes fréquences. Elle n'explique cependant ni le caractère inductif plus marqué ni le glissement des fréquences caractéristiques des diagrammes en milieu confiné. Ce dernier point est néanmoins cohérent avec une augmentation du pH interfacial en milieu confiné. Ces conclusions intermédiaires nous seront très utiles pour la suite de l'analyse des phénomènes observés en milieu confiné.

V.2.3 Influence de la polarisation de l'électrode sur les diagrammes mesurés: Nature de la réponse observée au potentiel de corrosion

Comme nous l'avons vu précédemment (parties V.2.1 et V.2.2), les impédances mesurées en plein bain (Fig. 5.3) tout comme en milieu confiné (Fig. 5.9) semblent correspondre à la réponse associée à la dissolution anodique de l'acier. Afin de vérifier expérimentalement cette hypothèse, des expériences ont été réalisées sous polarisation, anodique ou cathodique, en milieu confiné. Les diagrammes qui ont été obtenus aux différentes surtensions imposées par rapport au potentiel de corrosion dans le cas d'une couche d'électrolyte de 300 µm d'épaisseur sont présentés sur la figure 5.11.

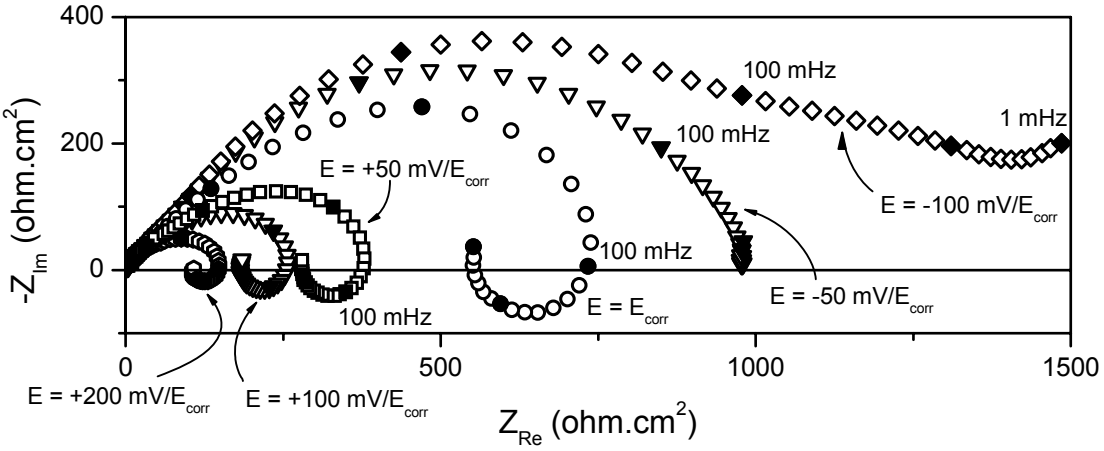


Fig. 5.11: Influence du potentiel imposé à l'électrode sur les diagrammes d'impédance mesurés dans le cas d'une couche mince d'électrolyte de 300 µm d'épaisseur.

On constate que les impédances obtenues sous polarisation anodique sont tout à fait semblables à celle qui est obtenue au potentiel de corrosion de l'acier. Cette dernière impédance est en revanche très différente de celles mesurées sous polarisation cathodique de l'électrode. Ces résultats indiquent très clairement la nature anodique de l'impédance mesurée au potentiel de corrosion. On notera que des résultats tout à fait similaires (formes et évolutions des impédances avec le potentiel) à ceux présentés sur la figure 5.11 avaient été obtenus préalablement par Duval [Duva1] en plein bain sur du fer en milieu NaCl.
La figure 5.12 montre par ailleurs que l'évolution de l'inverse du diamètre de la boucle capacitive haute fréquence en fonction du courant de dissolution anodique est linéaire.

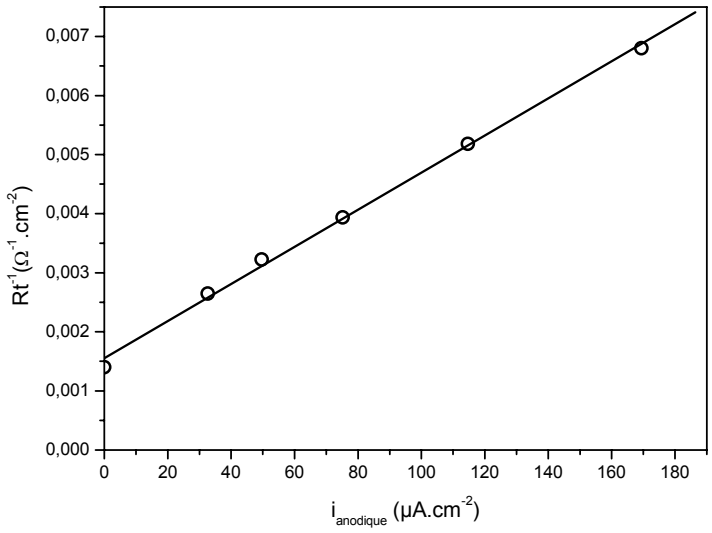


Fig. 5.12: Influence du courant de dissolution sur le diamètre de la boucle capacitive haute fréquence (qui correspond à la résistance de transfert de charge R_t à l'interface; voir texte)

Un comportement linéaire est observé sur la figure 5.12. Par ailleurs, l'extrapolation à courant nul de la droite formée par les points obtenus sous polarisation anodique correspond à l'inverse du diamètre de la boucle haute fréquence mesurée au potentiel de corrosion. Ce comportement est tout à fait conforme à celui attendu de l'évolution de la résistance de transfert de charge associée à la dissolution de l'acier vis-à-vis du courant anodique. Ainsi, ce résultat confirme bien l'existence d'une correspondance entre le diamètre de la boucle capacitive haute fréquence et cette résistance de transfert de charge. Le fait que la droite expérimentale ne coupe pas l'origine s'explique car le courant mesuré $i_{anodique}$, globalement anodique, comprend en fait une contribution cathodique au voisinage du potentiel de corrosion. Cette contribution étant peu dépendante du potentiel de l'électrode (Fig. 5.16), elle a donc pour effet de translater la droite expérimentale le long de l'axe des abscisses.

D'un point de vue pratique, la figure 5.12 montre donc que le courant de dissolution anodique de l'acier (et donc de corrosion au potentiel libre) pourra être déduit du diamètre de la boucle capacitive haute fréquence des diagrammes d'impédance.

V.2.4 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes mesurés en milieu confiné

Comme rapporté précédemment, les impédances mesurées en plein bain atteignent dès le début de l'immersion une valeur stable qui n'évolue plus au cours du temps. Une telle stabilité n'est plus observée en milieu confiné. Ainsi, les diagrammes mesurés sous confinement évoluent sensiblement pendant les premières heures d'immersion comme l'illustre les figures 5.13 et 5.14. Cette évolution se traduit par une augmentation progressive du module de l'impédance avec le temps d'immersion (Fig. 5.13). Après un certain temps d'immersion, les diagrammes semblent néanmoins se stabiliser (Figs. 5.13 et 5.14). Ainsi, aucune évolution sensible de l'impédance n'est observée entre 16 h et 60 h dans l'exemple choisi (e = 300 µm). L'augmentation de l'impédance puis sa stabilisation apparente est tout à fait caractéristique de ce qui est observé lors de nos expérience en milieu confiné. Pour un taux de confinement identique de 300 µm mais en l'absence d'apport local de CO_2 dans la zone confinée de sa microcellule, Poindessous [Poin1] n'avait pas observé un tel phénomène de stabilisation apparente. Cet auteur avait en effet constaté une augmentation continuelle de l'impédance mesurée au potentiel de corrosion tout au long des 78 h d'immersion de son échantillon en acier faiblement allié.

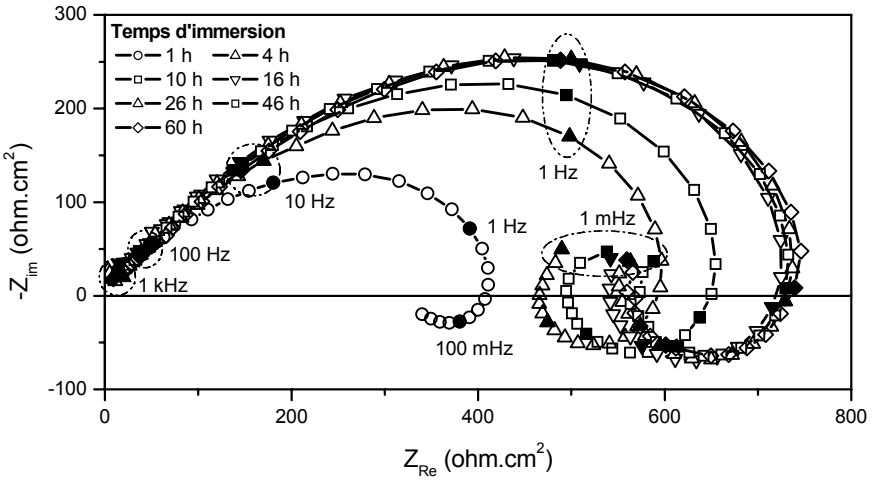


Fig. 5.13: Evolution des diagrammes mesurés en milieu confiné avec le temps d'immersion (e = 300 µm ; P_{CO_2} = 1 bar ; acier FM 35; K_2SO_4 0,01 M)

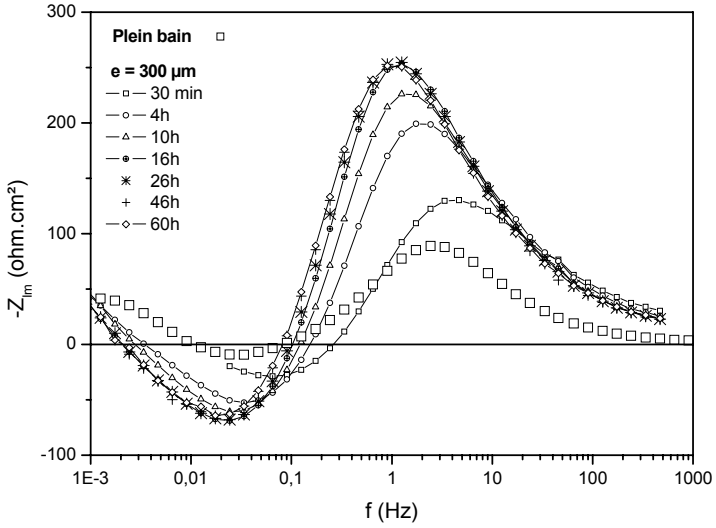


Fig. 5.14: Diagrammes de Bode associés aux résultats présentés Fig. 5.12.

L'évolution observée sur les figures 5.13 et 5.14 au cours de l'immersion ne peut pas être attribuée à une modification progressive de la distribution radiale de potentiel existant dans la cellule. En effet, l'existence d'une telle distribution conduit à un décalage des diagrammes mesurés dans la cellule vers les hautes fréquences (Fig. 5.10). Cet effet de potentiel prédominant après 30 min d'immersion (Figs. 5.10 et 5.14) n'est donc plus déterminant au-delà de 4 h d'immersion puisqu'au contraire un décalage des fréquences caractéristiques vers les basses fréquences est observé entre 4 et 60 h (Fig. 5.14). Par ailleurs, au cours de l'immersion, une diminution progressive de la résistance d'électrolyte (R_e) est systématiquement constatée expérimentalement en milieu confiné. Cette évolution, attribuée à une diminution de la résistivité du film d'électrolyte recouvrant l'électrode suite à l'accumulation progressive des ions produits par les réactions interfaciales, devrait contribuer à diminuer progressivement le diamètre de la boucle capacitive haute fréquence mesurée (Fig. 5.9). L'augmentation progressive de ce diamètre avec le temps d'immersion entre 30 min et 16 h sur la figure 5.13 n'est donc pas due à une modification de la distribution radiale de potentiel qui existe dans la cellule.

L'évolution de l'impédance mesurée au cours de l'immersion sera donc principalement attribuée au développement d'un film de sidérite protecteur à la surface de l'électrode. En effet, le développement attendu d'un tel film en milieu confiné [Ropi1, John1, VanH1] explique bien l'augmentation du module de l'impédance avec le temps d'immersion. Ce blocage de la surface de l'acier ne contribue cependant pas au glissement en fréquence

observé sur la figure 5.14. En effet, si l'impédance haute fréquence est assimilée à la simple association en parallèle d'une capacité de double couche et d'une résistance de transfert de charge, aucun déphasage de l'impédance n'est attendu de ce blocage de surface. Le glissement en fréquence observé au cours de l'immersion s'explique par une évolution de la résistance de transfert de charge, vraisemblablement induite par une modification du pH de la zone confinée au cours de l'immersion.

Il est par ailleurs intéressant de constater que la forme générale des diagrammes ne semble pas évoluer avec le temps d'immersion. Ceci peut être mis encore plus clairement en évidence (Fig. 5.15) à l'aide des diagrammes de Nyquist adimensionnels introduits précédemment.

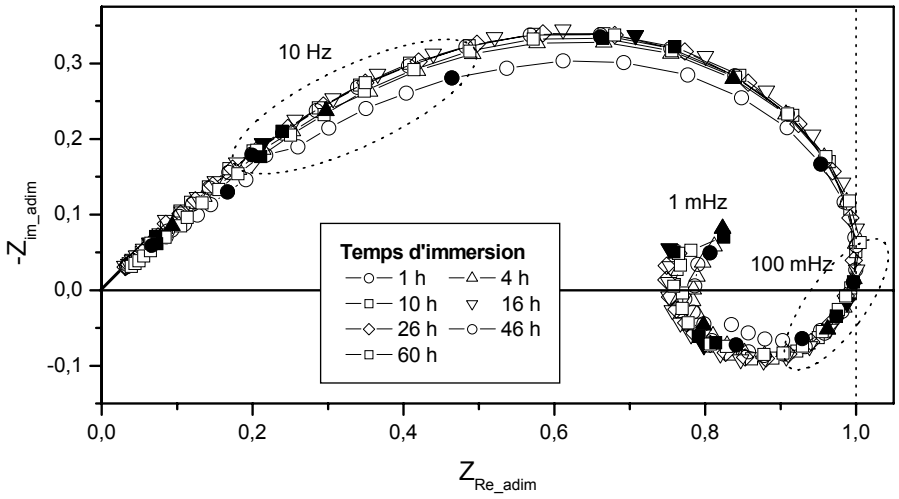


Fig. 5.15: Evolution des diagrammes de Nyquist adimensionnel avec le temps d'immersion en milieu confiné sous 1 bar de CO_2

Nous remarquons ainsi en particulier sur la figure 5.15 que les diamètres relatifs de la boucle capacitive haute fréquence et de la boucle inductive ne varient pas en fonction du temps d'immersion contrairement au cas observé lors du passage d'une pression partielle de CO_2 de 1 bar à une pression partielle de 0,1 bar en plein bain (Fig. 5.5). Ce constat nous permet d'éliminer la possibilité d'expliquer l'évolution observée sur les figures 5.13 et 5.14 par un simple appauvrissement en CO_2 de la zone confinée à la surface de l'électrode.

Enfin, plus généralement, la quasi-superposition des diagrammes adimensionnels constatée sur la figure 5.15 nous permet de conclure que le mécanisme de corrosion ne semble pas significativement évoluer avec le temps d'immersion en milieu confiné.

En conclusion, nous retiendrons à ce stade de la discussion que la résistance de transfert de charge associée à la dissolution anodique de l'acier évolue avec le temps d'immersion en milieu confiné pour atteindre, après quelques jours, des valeurs bien supérieures à celles observées en plein bain. Cette diminution de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion semble explicable par le développement d'un film de sidérite protecteur à la surface de l'acier et par l'augmentation du pH du film d'électrolyte confiné à la surface de l'électrode. Nous verrons néanmoins dans le paragraphe suivant que, sous confinement, les vitesses de corrosion semblent essentiellement déterminées par le taux de blocage de la surface tandis que la modification de pH associée au changement de l'épaisseur du film d'électrolyte apparaît comme un facteur du second ordre.

V.2.5. Influence de l'épaisseur du film d'électrolyte sur la corrosion de l'acier en milieu confiné

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur du film d'électrolyte recouvrant l'électrode sur les phénomènes de corrosion, des expériences ont été réalisées pour différentes épaisseurs sous 1 bar de CO_2 (1 mm, 300 µm, 100 µm). Ces expériences sont rapportées dans la présente partie.

V.2.5.a Potentiels d'abandon

Dans tous les cas étudiés (plein bain et épaisseurs de 1 mm, 300 µm et 100 µm), les potentiels de corrosion mesurés sont très stables tout au long de l'immersion. En milieu confiné (e = 100 ou 300 µm), la valeur, indépendante de l'épaisseur du film d'électrolyte, de -1,075 ± 0,005 V/ESS a été obtenue pour le potentiel de corrosion de l'acier.

V.2.5.b Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues en milieu confiné (e = 100 et 300 µm) sont comparées à celles obtenues en plein bain à la même pression partielle de CO_2 (P_{CO_2} = 1 bar) sur la figure 5.16.

Nous observons (Fig. 5.16) une influence significative du confinement sur les courbes de polarisation. Cette influence, qui concerne à la fois les parties anodiques et cathodiques des

courbes, se traduit par une diminution des courants mesurés lorsque l'épaisseur du film d'électrolyte diminue. En comparaison du courant de corrosion mesuré en plein bain ($8{,}1\times10^{-5}$ A.cm^2 ; cf. V.2.2), les courants de corrosion mesurés en couche mince par extrapolation de la droite cathodique au potentiel de corrosion sont faibles. On mesure en effet des courants de corrosion respectivement égaux à 2,8 et $1{,}22\times10^{-5}$ A.cm^2 (soit 330 et 140 µm/an environ) pour des épaisseurs de films d'électrolyte de 300 et 100 µm (cf. Fig 5.16).

De façon assez similaire à ce qui avait été observé en plein bain lors de la diminution de la pression partielle de CO_2 de 1 bar à 0,1 bar, la contribution de la réduction de l'eau dans le courant cathodique (qui incline le plateau cathodique) est plus marquée dans le cas d'un film mince d'électrolyte de 300 µm ou 100 µm d'épaisseur qu'en plein bain. La part de cette contribution cinétique dans le courant cathodique global ne semble cependant pas évoluer avec l'épaisseur du film d'électrolyte confiné.

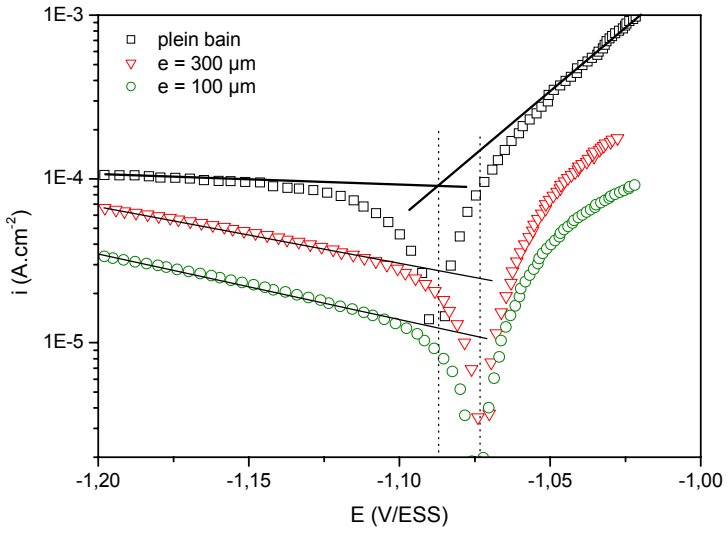


Fig. 5.16: Evolution des courbes de polarisation stationnaires avec l'épaisseur du film d'électrolyte recouvrant l'électrode sous 1 bar de CO_2

Par ailleurs, il est intéressant de constater que lorsque l'on normalise (Fig. 5.17) les courants mesurés par rapport aux courants de corrosion obtenus par extrapolation des droites de Tafel cathodique (Fig. 5.16), une courbe unique est obtenue en milieu confiné.

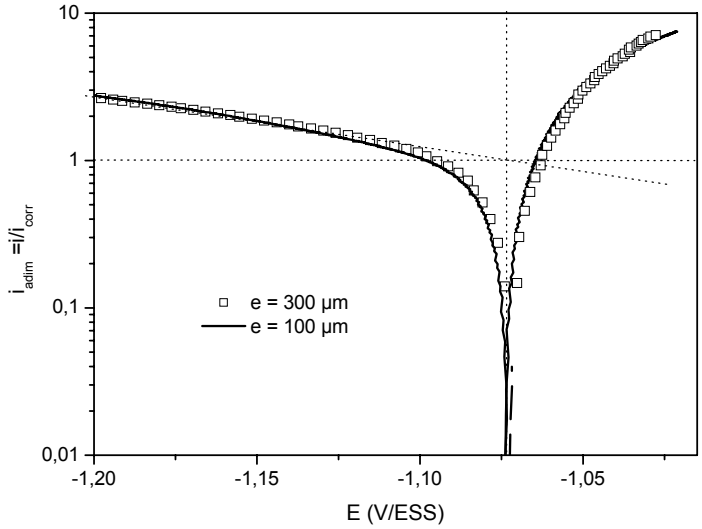


Fig. 5.17: Courbes de polarisation stationnaires adimensionnelles en milieu confiné sous 1 bar de CO_2

Une explication cohérente des résultats présentés sur les figures 5.16 et 5.17 peut être proposée en considérant qu'une augmentation du pH interfacial a lieu lors du passage d'une situation de plein bain à une situation de confinement. Cette augmentation se manifeste par l'inclinaison plus marquée des courbes de polarisation cathodique tracées en milieu confiné en comparaison de celle tracée en plein bain. Cet effet d'augmentation du pH devient cependant négligeable vis-à-vis des courants cathodiques lors du passage d'un film de 300 µm d'épaisseur à un film de 100 µm d'épaisseur (portion cathodique des courbes parallèle). Plus généralement, le caractère homothétique des courbes de polarisation en milieu confiné démontre que c'est l'effet de blocage de la surface active de l'électrode par un film de sidérite qui devient l'effet prédominant. Nous verrons ci-dessous que cette interprétation s'accorde bien avec les résultats des mesures d'impédance réalisées en milieu confiné.

V.2.5.c Mesures d'impédance

Comme nous l'avons vu précédemment, les diagrammes mesurés en milieu confiné évoluent dans le temps en début d'immersion avant de se stabiliser. En considérant cette stabilisation atteinte lorsqu'une invariance des diagrammes est constatée sur une période de 24 h (ce qui apparaît a posteriori comme une approximation exagérée comme il sera discuté par la suite), les diagrammes "stabilisés" obtenus en milieu confiné (e = 100 et 300 µm) ont été comparés à ceux obtenus en plein bain et à une épaisseur de couche d'électrolyte intermédiaire (e = 1 mm)

sur la figure 5.18. Sur la figure 5.19, les mêmes résultats sont également représentés sous la forme de diagrammes de Nyquist adimensionnels.

Conformément à l'analyse développée dans la partie V.2.2, le confinement ne semble pas affecter significativement le mécanisme de corrosion de l'acier en présence de CO_2 dissous. Ainsi, les diagrammes d'impédance mesurés en milieu confiné présentent une forme tout à fait similaire à celle obtenue en plein bain (Figs. 5.18 et 5.19). Une contribution inductive plus marquée et un écrasement à haute fréquence des diagrammes, attribuable à la distribution radiale de potentiel existant dans la cellule (cf. partie V.2.2), caractérisent cependant les diagrammes obtenus en milieu confiné (Fig. 5.19). On constate également que, relativement à la contribution capacitive haute fréquence, la contribution inductive ne semble pas significativement évoluer avec le taux de confinement. Il est aussi intéressant de remarquer que l'augmentation de la taille de cette boucle inductive (en comparaison du plein bain) intervient à partir d'épaisseurs de film d'électrolyte relativement importantes puisque qu'une telle augmentation est observable dès l'épaisseur de 1 mm sur la figure 5.19.

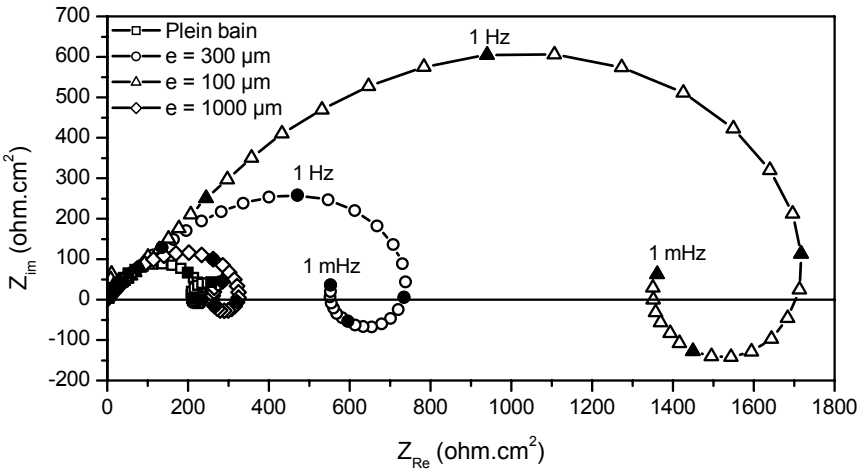


Fig. 5.18: Evolution des diagrammes d'impédance avec le taux de confinement sous 1 bar de CO_2.

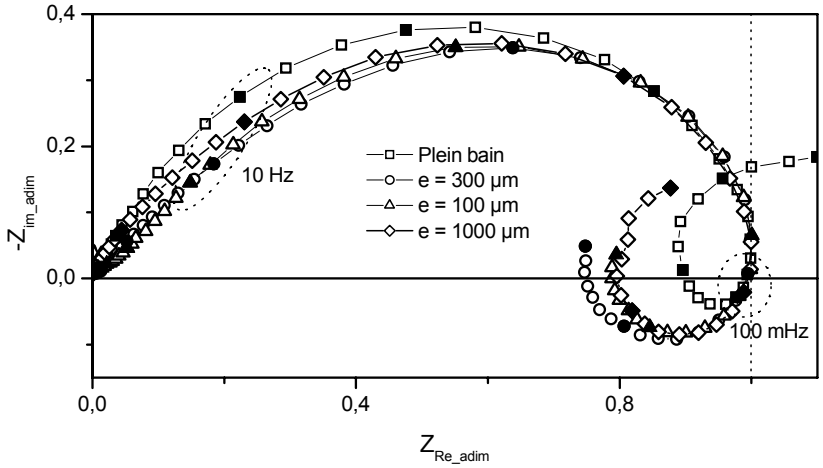


Fig. 5.19: Résultats de la figure 5.18 présentés sous la forme de diagrammes adimensionnels

Le diamètre de la boucle capacitive haute fréquence augmente en comparaison du plein bain pour des épaisseurs de films d'électrolyte égales à 100 et 300 µm (Fig. 5.18). En revanche, le passage d'une situation de plein bain au cas d'un film d'électrolyte de 1 mm d'épaisseur affecte peu le module de l'impédance mesurée. Cette augmentation du diamètre (R_t) de la boucle capacitive haute fréquence est bien corrélée au courant de corrosion mesuré par extrapolation des courbes de polarisation comme l'illustre la figure 5.20.

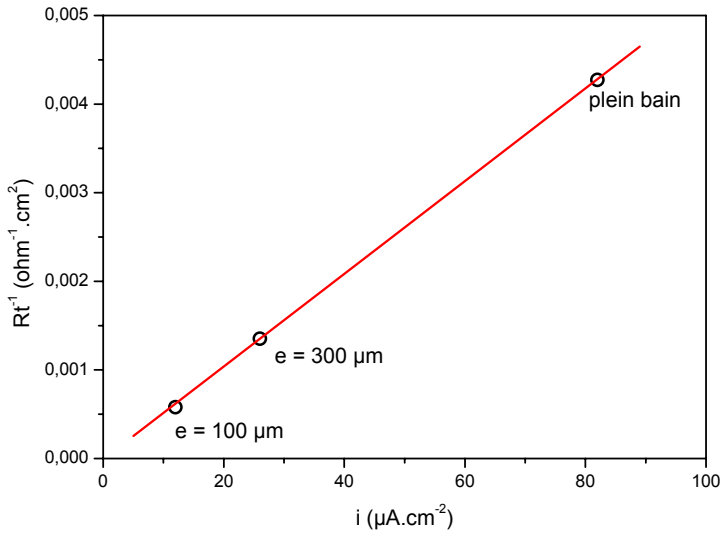


Fig. 5.20: Evolution de la résistance de transfert de charge avec le courant de corrosion mesuré par extrapolation des courbes de polarisation (Fig. 5.16).

La figure 5.20 confirme ainsi l'existence d'une correspondance entre le diamètre de la boucle capacitive haute fréquence et la résistance de transfert de charge associée à l'impédance mesurée en milieu confiné. Elle montre également le caractère négligeable (pour des temps d'immersion suffisamment longs ; cf. partie V.2.2) de la contribution de la distribution radiale de potentiel dans la gamme de fréquence où est mesurée la résistance de transfert de charge. Ce résultat important confirme la possibilité de déduire le courant de corrosion de la mesure de cette résistance de transfert de charge en milieu confiné.

Il faut noter par ailleurs que l'évolution des diagrammes obtenus en milieu confiné (e = 100 et 300 µm) ne s'accompagne pas d'un déphasage de la boucle capacitive haute fréquence (Fig. 5.21). Ce résultat peut être interprété, de façon cohérente avec l'analyse des courbes de polarisation proposée plus haut (cf. V.2.5.b), par l'existence d'une différence de pH entre les deux milieu confiné (e = 100 et 300 µm) finalement peu significative vis-à-vis de la cinétique de corrosion. Ainsi, la différence de vitesse de corrosion observée semble donc s'expliquer principalement par un blocage de la surface active de l'électrode par un film de sidérite.

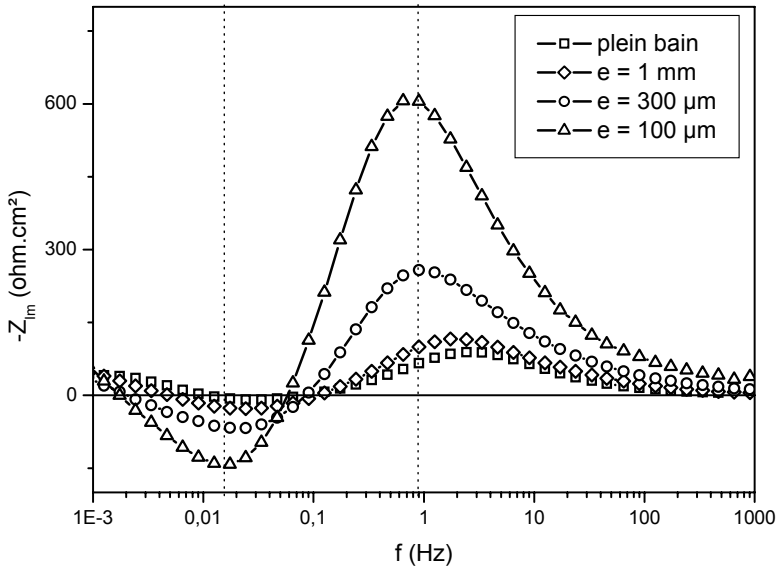


Fig. 5.21: Evolution des diagrammes de Bode avec le taux de confinement sous 1 bar de CO_2.

Finalement, l'absence de déphasage des impédances (Fig. 5.21), le caractère homothétique des courbes de polarisation stationnaires (Fig. 5.17) et des diagrammes d'impédance (Fig. 5.19) ainsi que la stabilité du potentiel de corrosion mesuré en milieu confiné sont autant d'arguments compatibles avec l'existence d'un blocage de la surface active de l'électrode par un film isolant de sidérite. Ce blocage progressif explique principalement l'augmentation du

module des impédances mesurées avec le temps d'immersion (cf. partie V.2.4) et lorsque l'épaisseur du film d'électrolyte diminue (cf. partie V.2.5).
D'un point de vue plus quantitatif, il convient cependant de remarquer que les expériences réalisées durant cette thèse ont conduit à la mesure de courants de corrosion bien supérieurs à ceux obtenus en réalité dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles. Pour une épaisseur de 300 µm, nous mesurons en effet des vitesses de corrosion de l'ordre de 300 µm/an ce qui est quasiment deux ordres de grandeur au dessus des vitesses de corrosion constatées dans l'annulaire (généralement inférieures à 10 µm par an). L'explication la plus probable de cet écart est la durée trop restreinte des expériences qui ont été menées dans le cadre de cette thèse. Ainsi l'apparente stabilité observée au-delà de 48 h d'immersion dans la plupart des expériences était vraisemblablement trompeuse. On notera que l'importance du temps d'immersion sur les vitesses de corrosion en milieu confiné contenant du CO_2 dissous avait a été mis en évidence par Leboucher [Lebo1-2]. Cet auteur a notamment montré expérimentalement à l'aide d'un autre type de montage ne comportant pas de système d'apport local de gaz que la vitesse de corrosion d'un acier FM 72 diminuait avec le temps d'immersion. Ainsi, pour un taux de confinement de 1,23 $mL.cm^{-2}$, ces auteurs ont mesuré une vitesse de corrosion moyenne de 160 µm/an durant les quinze premiers jours d'immersion tandis que la valeur moyenne de cette vitesse fut 5 µm/an durant les 15 jours suivants.
Dans notre cas, la réalisation de mesures à plus long terme (plusieurs centaines d'heures) dans la cellule à couche mince constitue donc une perspective à étudier à l'avenir.

V.2.6 Influence de la pression partielle de CO_2 sur l'impédance mesurée en milieu confiné

Afin d'étudier l'influence de la pression partielle de CO_2 sur les phénomènes de corrosion des aciers en milieu confiné, quelques mesures d'impédance ont été réalisées en milieu confiné à la pression partielle de 0,1 bar au potentiel de corrosion de l'acier. Ces mesures sont rapportées dans la présente partie.

V.2.4.a Potentiels d'abandon

Les potentiels de corrosion mesurés en milieu confiné sous 0,1 bar de CO_2 se sont avérés légèrement moins stables que ceux mesurés sous 1 bar. Ces potentiels, supérieurs à ceux

obtenus en plein bain à la même pression partielle de gaz (-1,100 ± 0,005 V/ESS), sont de l'ordre de -1,080 ± 0,010 V/ESS pour des épaisseurs de film d'électrolyte de 100 et 300 µm.

V.2.4.b Mesures d'impédance

Les impédances mesurées après stabilisation des diagrammes durant 24 h pour des épaisseurs de couche d'électrolyte de 300 et 100 µm sont présentées sur les figures 5.22 à 5.24. Sur ces mêmes figures, les résultats obtenus en plein bain à la même pression partielle de CO_2 sont également rapportés à titre de comparaison.

Nous remarquons sur la figure 5.22 que l'évolution des diagrammes d'impédance avec l'épaisseur du film d'électrolyte est tout à fait semblable sous 0,1 bar de CO_2 à celle obtenue sous 1 bar de CO_2 (Fig. 5.18). Une augmentation du module de l'impédance est ainsi observée lorsque l'épaisseur du film d'électrolyte diminue tandis que la forme globale des diagrammes n'évolue pas (Figs. 5.22 et 5.23). En comparaison des résultats obtenus sous 1 bar de CO_2 (Fig. 5.18), l'augmentation du module de l'impédance est cependant moins importante lorsque le confinement du milieu augmente. Ainsi, lorsque l'épaisseur de la couche d'électrolyte passe de 300 µm à 100 µm, une augmentation de 10% seulement de la résistance de transfert de charge est observée (Fig. 5.22) alors qu'un augmentation d'un facteur 2,5 environ est obtenue sous 1 bar de CO_2 (Fig. 5.18).

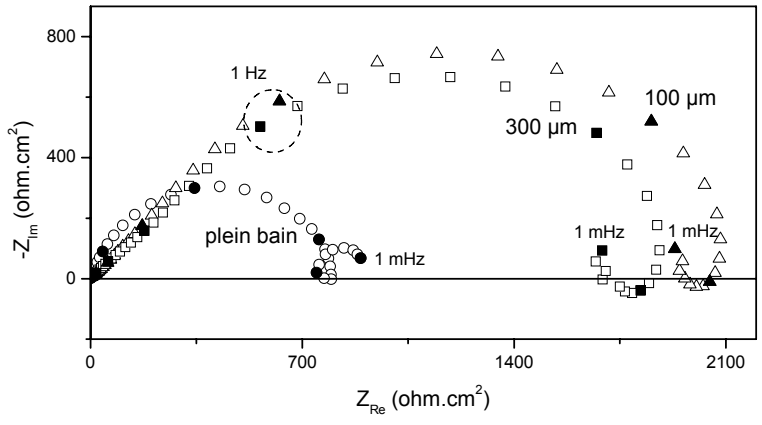


Fig. 5.22: Evolution des diagrammes Nyquist avec le taux de confinement sous 0,1 bar de CO_2.

Comme c'est le cas en plein bain (Fig. 5.5), l'effet inductif demeure moins marqué en milieu confiné sous 0,1 bar de CO_2 qu'à une pression partielle de 1 bar (Figs. 5.23 et 5.19).

Cependant, sous 0,1 bar de CO_2 (Fig. 5.23), contrairement à ce qui est obtenu sous 1 bar de CO_2 (Fig. 5.19), nous ne constatons pas d'évolution notable de la taille de la boucle inductive relativement à celle de la boucle capacitive haute fréquence.

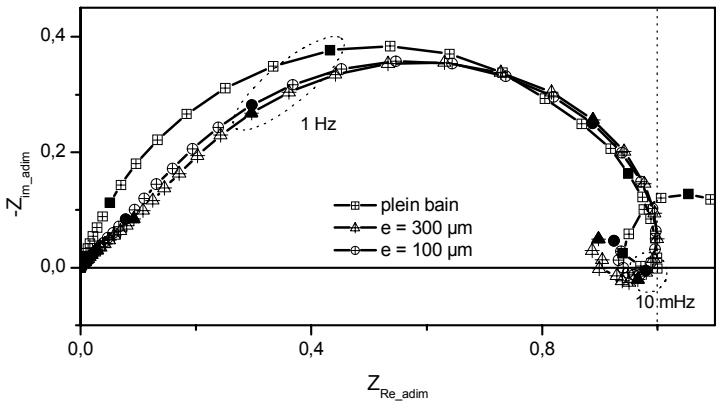


Fig. 5.23: Représentation de Nyquist adimensionnelle des résultats présentés sur la figure 5.22

Un décalage en fréquence est également observé lors du confinement de l'électrode (Fig. 5.24). Ce décalage est cependant moins important que celui qui est observé sous 1 bar de CO_2. Une diminution de la fréquence caractéristique de la boucle capacitive haute fréquence d'un facteur 1,5 est ainsi constatée (Fig. 5.24) lors du passage d'une situation de plein bain à une situation de confinement (diminution d'un facteur 3 seulement sous 1 bar de CO_2). En plein bain, un rapport de 5 est par ailleurs observé entre les fréquences caractéristiques mesurées sous 1 bar et 0,1 bar de CO_2.

Les figures 5.22 à 5.24 nous montrent finalement que le confinement du milieu a un effet moins important sous 0,1 bar de CO_2 que sous 1 bar. Ceci peut s'expliquer tout d'abord par le fait qu'une pression de CO_2 faible n'est pas favorable au développement rapide d'un film de sidérite à la surface de l'acier. Par ailleurs, la variation de pH attendue lors du passage d'une situation de plein bain à une situation de confinement est plus faible sous 0,1 bar de CO_2 que sous 1 bar de CO_2 (cf. partie VI.2). La précipitation de sidérite contrôlant essentiellement les vitesses de corrosion sous 1 bar de CO_2, il est donc normal de constater des écarts de plus en plus faibles entre les vitesses de corrosion observées sous 0,1 et 1 bar de CO_2 à mesure que le confinement augmente (Figs. 5.18 et 5.22). De plus, le pH ne devant que relativement peu varier avec le taux de confinement sous 0,1 bar, il apparaît cohérent d'observer des

glissements en fréquence moins importants sous 0,1 bar que sous 1 bar lors du passage d'une situation de plein bain à une situation de confinement (Fig. 5.24).

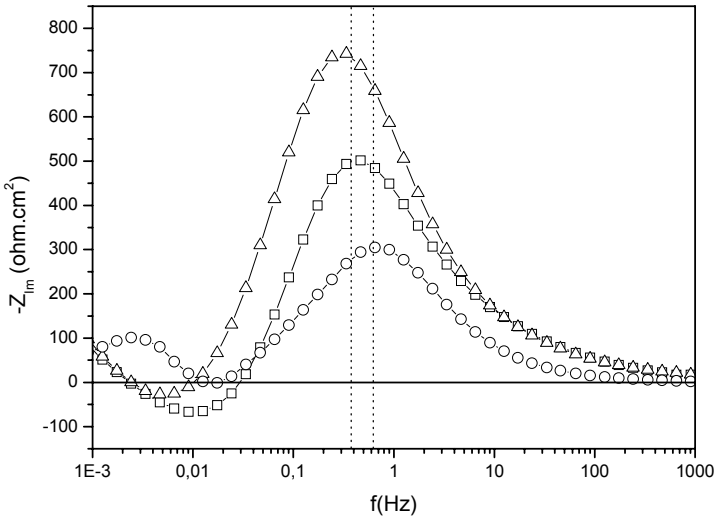


Fig. 5.24: Représentation de Bode des résultats présentés sur la figure 5.22

V.3 Conclusion de la partie V.

Pour la première fois à notre connaissance, la corrosion d'un acier faiblement allié a été étudiée en milieu confiné contenant CO_2 dissous à l'aide d'une cellule à couche mince comportant un système d'apport local de ce gaz acide.

Cette étude a tout d'abord permis d'établir que l'impédance mesurée au potentiel de corrosion de cet acier correspond à l'impédance de dissolution anodique de ce dernier. Cette impédance se caractérise par une boucle capacitive haute fréquence suivie d'une boucle inductive et d'une boucle capacitive basse fréquence. Le comportement inductif observé à basse fréquence est influencé par la pression partielle de CO_2 et par le confinement. La boucle inductive est moins marquée lorsque P_{CO_2} diminue et elle est plus marquée lorsque l'épaisseur du film d'électrolyte diminue. L'interprétation précise des effets basse fréquence demeure délicate. Il est néanmoins démontré que le diamètre de la boucle capacitive haute fréquence correspond à la résistance de transfert de charge de l'électrode et est inversement proportionnel à la vitesse de corrosion de l'acier. La mesure de l'impédance permet donc de déterminer expérimentalement cette vitesse en milieu confiné.

Cette étude a également montré que le mécanisme de corrosion de l'acier FM 35, assimilable en première approche au mécanisme classiquement observé en milieu acide ne contenant pas de CO_2 dissous [Kedd1-2, Matt1], ne semble pas évoluer significativement avec le taux de confinement du milieu. Le confinement a néanmoins pour effet de diminuer la vitesse de corrosion de l'acier. Cette diminution est principalement attribuée au blocage de la surface active de l'acier suite à la précipitation d'un film de sidérite. Une augmentation du pH au voisinage de l'électrode contribue également à l'inhibition de la corrosion dans les milieux confinés étudiés.

D'un point de vue appliqué, il apparaît néanmoins très clairement que les vitesses de corrosion qui ont été mesurées (de l'ordre de la centaine de micromètres par an) sont bien supérieures à celles observées dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles (quelques micromètres par an) mais demeurent néanmoins bien inférieures à une situation de plein bain. Ces vitesses sont également supérieures à celles obtenues précédemment lors d'étude menée en milieu confiné en l'absence d'apport local de gaz [Ropi1, Poin1]. L'écart entre les résultats obtenus dans la cellule à couche mince et ceux obtenus précédemment à l'IFP [Ropi1, Poin1] tient très certainement en partie à la différence entre les méthodes d'apport de gaz utilisées. L'apport local de gaz mis en œuvre dans la cellule à couche mince étant très différent du bullage maintenu hors de la zone confinée lors des études précédentes. L'écart entre les résultats obtenus dans la cellule à couche mince et ceux obtenus sur le terrain est très certainement dû quant à lui à la durée trop restreinte des expériences réalisées dans le cadre de cette thèse. Ainsi, du fait de la lenteur de la réaction de précipitation de la sidérite (cf. II.2.3.a et partie VI.2), il est probable que l'état d'apparente stabilité atteint au cours des expériences ne correspondait pas en réalité à un état stationnaire. Dans ces conditions, il serait intéressant de mener à l'avenir des expériences sur des durées d'immersion plus longues afin de se placer dans des conditions plus réalistes au regard de la situation industrielle simulée. Par ailleurs, l'analyse des caractéristiques des dépôts de corrosion se formant en milieu confiné, par spectroscopie Raman par exemple, apparaît également comme une perspective intéressante pour compléter l'étude réalisée lors de ce travail de thèse.

VI. Modélisation des phénomènes physico-chimiques se déroulant durant la corrosion des aciers en milieu confiné contenant du CO_2 dissous

L'un des objectifs de ce travail de thèse est la réalisation d'un modèle permettant de mieux prévoir les caractéristiques physico-chimiques des milieux confinés contenant du CO_2 dissous tels que l'espace annulaire des conduites pétrolières flexibles et plus particulièrement les cinétiques de corrosion des fils d'armure, le pH et la concentration en Fe(II) dissous. La réalisation d'un tel modèle implique idéalement la prise en compte exhaustive des différents processus physiques (dissolution des gaz), chimiques (réactions homogènes en solution, réactions hétérogènes de précipitation) et électrochimiques (réactions cathodiques et anodiques à la surface des fils d'armure) se déroulant dans l'annulaire. Dans le cas d'un annulaire empli d'une eau de mer exposée à un mélange gazeux contenant à la fois du CO_2 et de l'H_2S, le nombre de processus à prendre en compte peut donc rapidement devenir important. Dans le cadre de ce travail de thèse un modèle plus modeste a été développé en considérant, en guise de première étape, le cas « simple » d'un milieu confiné contenant uniquement du CO_2 dissous dans une eau de condensation. Ce modèle est présenté dans la partie VI.2.

Par ailleurs, la nature des processus cathodiques se déroulant à la surface des aciers en présence de CO_2 dissous étant extrêmement controversée (cf. partie II.2.1), le développement de ce modèle a nécessité une étude préalable de ces processus. Les résultats de cette étude sont rapportés et discutés dans le présent chapitre (partie VI. 1).

VI.1 Nature de la réaction cathodique en présence de CO_2 dissous

Comme il est rapporté précédemment, la nature des processus cathodiques se déroulant à la surface des aciers immergés dans des solutions exemptes d'oxygène dissous mais contenant du CO_2 demeure ardemment débattue (cf. partie II.2.1). Il est cependant clair que le CO_2 contribue aux processus cathodiques car le courant cathodique mesuré en présence de CO_2 dissous est supérieur à celui mesuré dans une solution d'acide fort de même pH. Parmi les différentes hypothèses proposées pour expliquer cette contribution, celle qui consiste à attribuer celle-ci à «l'effet tampon » induit par la présence de CO_2 dissous apparaît a priori

comme la plus naturelle (cf. II.2.1 ; mécanisme (II.II) (II.III) (II.VIII) rappelé ci-dessous). En effet, les réactions de dissociation (II.II) et (II.III) se déroulent de manière incontestable dans les solutions aqueuses contenant du CO_2 dissous. Elles peuvent par conséquent expliquer tout au moins partiellement l'augmentation du courant cathodique observé sur les aciers en présence de ce gaz dissous.

$$H_2O + CO_{2(diss)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} HCO_3^- + H^+ \qquad \text{(II.II)}$$

$$HCO_3^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\Leftrightarrow}} CO_3^{2-} + H^+$$

(II.III)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{(II.VIII)}$$

A notre connaissance cependant, la contribution de « l'effet tampon » sur les courants cathodiques observés en présence de CO_2 dissous a été proposée par divers auteurs [Schm1, Boni1, Lint1] mais n'a encore jamais été réellement quantifiée. Une telle étude quantitative a donc été menée dans le cadre de cette thèse. D'un point de vue expérimental, le comportement cathodique d'un acier inoxydable AISI 316 L a été étudié dans des solutions désaérées contenant du CO_2 dissous. Cette étude a été menée dans des conditions hydrodynamiques bien définies à l'aide d'une Electrode à Disque Tournant (EDT). Des expériences complémentaires permettant la mesure simultanée du courant et du pH au voisinage de l'interface métal / liquide ont également été effectuées durant la polarisation cathodique d'une électrode d'or immergée dans une solution aqueuse contenant du CO_2 dissous. Parallèlement, une modélisation physico-chimique des processus cathodiques se déroulant à la surface d'une EDT a été réalisée en tenant compte des deux réactions homogènes de dissociation acido-basique du CO_2 dissous ((II.2) et (II.3)).

La description détaillée de la procédure expérimentale utilisée, la présentation du modèle théorique développé ainsi que l'exposé et la discussion des différents résultats obtenus figurent successivement ci-dessous.

VI.1.1 Procédure expérimentale

Toutes les mesures expérimentales rapportées dans la présente partie (expériences sur EDT et mesures de pH interfaciaux) ont été réalisées dans des solutions aqueuses désaérées de K_2SO_4 (Sigma) 0.01 M. Selon les cas, ces mesures ont eu lieu en présence de CO_2 dissous (solution saturée en CO_2 ; P_{CO_2} = 1 bar) ou en son absence dans une solution simplement purgée à l'azote. Une cellule électrochimique classique en verre a été utilisée pour la mise en oeuvre des expériences. La saturation en gaz des solutions (N_2 ou CO_2) a été obtenue en maintenant un barbotage de gaz durant une période d'au moins deux heures préalablement aux mesures. Dans tous les cas, une légère surpression de gaz (N_2 ou CO_2) a été maintenue dans la cellule électrochimique durant les mesures afin d'éviter toute contamination par l'atmosphère ambiante. Dans le cas des solutions saturées en N_2, le pH a été ajusté par ajout d'acide sulfurique (SIGMA) préalablement aux expériences.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante (25°C ± 1°C) à l'aide d'un dispositif classique à trois électrodes. Une électrode au sulfate mercureux (ou Electrode Standard au Sulfate (ESS)) et une large grille en platine ont été utilisées respectivement comme électrode de référence et comme contre électrode. L'équipement qui a été utilisé pour les mesures électrochimiques est des plus classiques : un interface Solartron 1286 piloté par un ordinateur.

Dans le cas des expériences réalisées sur EDT, une électrode en acier inoxydable AISI 316 L (composition en annexe A.2) a été utilisée comme électrode de travail.

Les mesures de pH interfacial ont été réalisées suivant la méthode proposée par Romankiw [Roma1] (voir Fig. 6.1). Cette méthode, qui fut également décrite en détails par Deslouis et coll. [Desl1], consiste à utiliser comme électrode de travail une fine grille métallique plaquée sur la membrane de verre d'une électrode de pH plane. Le pH du faible volume de liquide confiné au sein des pores de la grille (dit, peut être abusivement, pH interfacial) peut alors être mesuré à l'aide de l'électrode de verre. L'électrode de travail qui a été utilisée dans notre cas durant les mesures de pH interfacial était une grille d'or.

Sur l'EDT en acier inoxydable, toutes les courbes de polarisation cathodiques stationnaires expérimentales ont été mesurées à une vitesse de balayage de 1 $mV.s^{-1}$ dans une gamme de

potentiel correspondant au domaine du dégagement de dihydrogène. La vitesse de balayage en potentiel a été divisée par deux dans le cas des courbes tracées sur la grille d'or.
Toutes les mesures de pH, pH interfacial ou pH dans le plein bain (*i.e* valeur homogène du pH loin de l'interface), ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre Hanna instruments HI 931401.

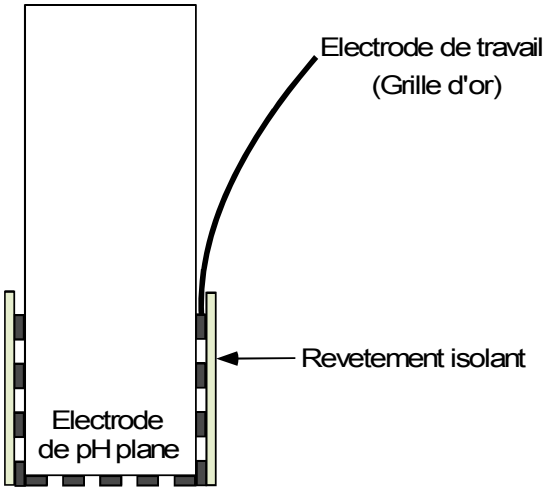


Fig. 6.1: Schéma de principe du dispositif de mesure du pH interfacial

VI.1.2 Présentation du modèle

Le modèle proposé dans la présente partie a pour objectif de décrire quantitativement les phénomènes se déroulant durant la réaction cathodique de réduction du proton à la surface d'une électrode à disque tournant immergée dans une solution aqueuse contenant du CO_2 dissous. Ce modèle prend particulièrement en compte l'effet tampon induit par la présence de CO_2 dissous. Les hypothèses utilisées pour le développement de ce modèle, les conditions aux limites considérées ainsi que la procédure de calcul utilisée à l'état stationnaire sont exposées ci-dessous.

VI.1.2.a. Hypothèses générales

Le système physico-chimique modélisé est décrit sur la figure 6.2. Il consiste simplement en une électrode à disque tournant immergée dans une solution désaérée et saturée en CO_2. La phase gazeuse qui se trouve au contact de la solution est formée de CO_2 pur (pression notée

P_{CO_2}). L'état stationnaire est supposé atteint au sein du système. Les cinq espèces dissoutes considérées dans le modèle sont le CO_2 dissous ($CO_{2(diss)}$), les ions bicarbonates (HCO_3^-), les ions carbonate (CO_3^{2-}), les protons H^+ et les ions hydroxyde (OH^-). La présence d'un sel support est implicitement supposée de sorte que la migration des espèces explicitement prises en compte dans la modélisation est négligée. L'électrode est supposée polarisée cathodiquement dans le cadre du modèle.

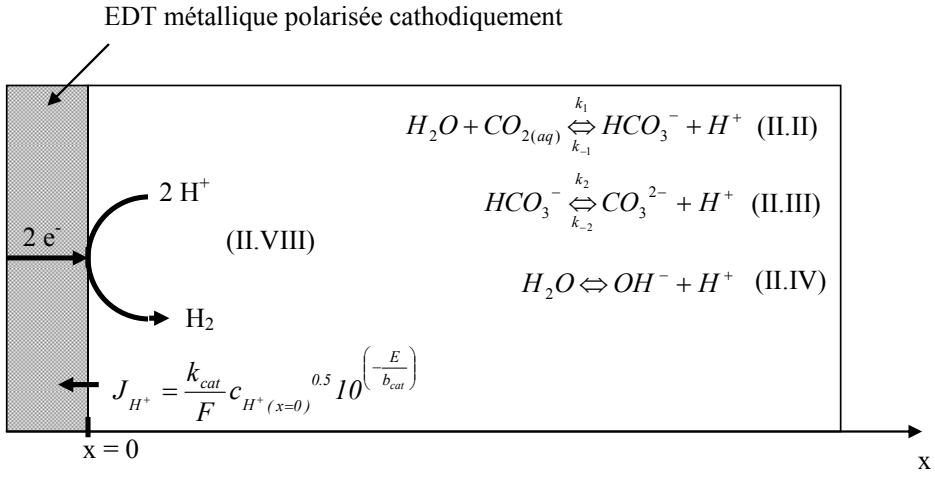


Fig. 6.2: Schéma de principe du système modélisé

L'unique réaction cathodique prise en compte dans le modèle est la réaction de réduction des protons (II.VIII). Les deux réactions homogènes de dissociation acido-basique du CO_2 dissous et des ions bicarbonates (respectivement (II.II) et (II.III)) ainsi que la réaction d'autoprotolyse de l'eau (II.IV) sont également prises en compte (cf. Fig. 6.2).

La réaction d'autoprotolyse de l'eau (II.IV) est supposée suffisamment rapide pour qu'elle satisfasse à la condition d'équilibre $K_e = 10^{-20}$ $mol^2.cm^{-6}$ (voir Tableau 6.1). Une telle hypothèse d'équilibre n'est pas formulée dans le cas des autres processus chimiques homogènes ((II.II) et (II.3)) considérés dans la modélisation.

Constante	Valeur	Références
ν	0.01 $cm^2.s^{-1}$	
D_{H^+}	$9{,}3\times10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$	[Nesi6]
$D_{CO_2(diss)}$	$2{,}0\times10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$	[Nesi6]
$D_{HCO_3^-}$	$1{,}1\times10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$	[Nesi6]
$D_{CO_3^{2-}}$	$0{,}92\times10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$	[Nesic6]
D_{OH^-}	$5{,}3\times10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$	[Nesi6]
k_{cat}	8×10^{-10} $A.mol^{0.5}.cm^{-0.5}$	Déterminée expérimentalement
b_c	120 mV	[Nesi6]
H_{CO_2}	$3{,}3\times10^{-5}$ $mol.cm^{-3}.bar^{-1}$	Déterminée expérimentalement $3{,}4\times10^{-5}$ $mol.cm^{-3}.bar^{-1}$ d'après le logiciel CORMED [Crol7, Boni1]
k_1	0.036 s^{-1}	[Wolf1]
$K_{a_1} = \frac{k_1}{k_{-1}}$	$3{,}9\times10^{-10}$ $10^{-9.40}$ $mol.cm^{-3}$	Données extraites du logiciel CORMED [Crol7, Boni1]
k_2	9 s^{-1}	[Wolf1]
$K_{a_2} = \frac{k_2}{k_{-2}}$	$4.7.10^{-14}$ $10^{-13.3}$ $mol.cm^{-3}$	Données extraites du logiciel CORMED [Crol7, Boni1]
K_e	10^{-20} $mol^2.cm^{-6}$	

Tab. 6.1: Valeurs des constantes utilisées pour les calculs (T=25°C)

VI.1.2.b. Conditions aux limites

- Loin de l'interface électrode / électrolyte (au sein de la solution), l'équilibre thermodynamique est supposé atteint. Comme ce fut largement développé précédemment (cf. partie II.1), la concentration en CO_2 dissous peut être calculée simplement dans cette zone à l'aide de la loi de Henry selon

$$c_{CO_2(diss)_{bulk}} = H_{CO_2} P_{CO_2} \qquad \text{(II.1)}$$

et la concentration en proton s'obtient quant à elle en fonction de la pression partielle de CO_2 par la résolution de l'équation (II.12).

$$c_{H^+(bulk)}{}^3 - \left(K_{a_1} H_{CO_2} P_{CO_2} + K_e\right) c_{H^+(bulk)} - 2K_{a_2} K_{a_1} H_{CO_2} P_{CO_2} = 0 \qquad \text{(II.12)}$$

Les concentrations respectives des autres espèces dissoutes (HCO_3^-, CO_3^{2-} et OH^-) peuvent par suite être calculées simplement à l'aide des relations (II.9), (II.10) et (II.11) (cf. partie II.1).

Dans le cas d'une solution simplement désaérée à l'azote ($P_{CO_2} = 0$), la seule condition limite à prendre en compte loin de l'interface est la valeur du pH en plein bain. Tout comme dans le cas des solutions contenant du CO_2 dissous, cette valeur est par chance accessible expérimentalement.

- A l'interface électrode / électrolyte, le flux des espèces non électroactives est nécessairement nul ce qui équivaut mathématiquement à la condition (VI.1)

$$0 = \frac{\partial c_{CO_2\,(diss)}}{\partial x} = \frac{\partial c_{HCO_3^-}}{\partial x} = \frac{\partial c_{CO_3^{2-}}}{\partial x} = \frac{\partial c_{OH^-}}{\partial x} \qquad \text{(VI.1)}$$

Le flux de protons associé à la réaction (II.VIII) peut s'exprimer quant à lui en fonction du potentiel de l'électrode à l'aide de la loi exponentielle (VI.2) selon Nordsveen et coll. [Nesi6].

$$J_{H^+} = \frac{k_{cat}}{F} c_{H^+\,(x=0)}^{\;0.5}\, 10^{\left(-\frac{E}{b_{cat}}\right)} \qquad \text{(VI.2)}$$

avec J_{H^+} ($mol.cm^{-2}.s^{-1}$) la densité de flux des protons à la surface de l'électrode, k_{cat} ($A.mol^{1/2}.cm^{-1/2}$) la constante de vitesse de la réaction cathodique, F (96500 $C.eq^{-1}$) la constante de Faraday, $c_{H^+(x=0)}$ ($mol.cm^{-3}$) la concentration en proton à l'interface électrode / électrolyte, b_{cat} (V) la pente de Tafel cathodique et E (V) le potentiel de l'électrode par rapport à l'Electrode Standard au Sulfate (ESS).

VI.1.2.c. Equations fondamentales

Les équations fondamentales nécessaires au calcul de l'état stationnaire du système (flux et concentrations) sont les équations de conservation de la matière relatives à chacune des espèces considérées dans la modélisation. Ces équations s'écrivent dans le cadre des hypothèses décrites précédemment selon

$$-D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \mathrm{v}_x \frac{\partial c_i}{\partial x} = R_i \qquad \text{(VI.3)}$$

avec D_i ($cm^2.s^{-1}$) le coefficient de diffusion de l'espèce i, c_i ($mol.cm^{-3}$) la concentration de l'espèce i, v_x ($cm.s^{-1}$) la vitesse du transport convectif suivant la direction normale à la surface de l'électrode et R_i ($mol.cm^{-3}.s^{-1}$) la vitesse de production volumique de l'espèce i par un éventuel processus chimique homogène.

D'après Levich [Levi1], le terme de transport convectif v_x intervenant dans l'équation (VI.3) s'exprime au voisinage d'une électrode à disque tournant selon l'expression

$$v_x = -0.510 \nu^{-1/2} \Omega^{3/2} x^2 \qquad \text{(VI.4)}$$

avec ν ($cm^2.s^{-1}$) la viscosité cinématique du liquide, Ω (s^{-1}) la vitesse de rotation angulaire de l'électrode et x (cm) la coordonnée considérée selon un axe normal à la surface de l'électrode (l'origine de cet axe étant fixée à la surface de l'électrode ; voir Fig. 6.2).

Par ailleurs, en considérant les bilans (II.II) et (II.III), les termes de production volumique R_i intervenant dans les équations (VI.3) peuvent être exprimés explicitement à partir des concentrations des espèces carbonatées et des constantes cinétiques k_1, k_{-1}, k_2 et k_{-2} (cf. Fig. 6.2) selon

$$R_{HCO_3^-} = -R_{CO_{2(aq)}} = k_1 \cdot c_{CO_{2}(aq)} - k_{-1} \cdot c_{H^+} \cdot c_{HCO_3^-} \qquad \text{(VI.5)}$$

$$R_{CO_3^{2-}} = k_2 \cdot c_{HCO_3^-} - k_{-2} \cdot c_{H^+} \cdot c_{CO_3^{2-}} \qquad \text{(VI.6)}$$

$$R_{H^+} = R_{HCO_3^-} + R_{CO_3^{2-}} \qquad \text{(VI.7)}$$

Finalement, dans le cadre du modèle, le calcul du courant de réduction du proton J_{H^+} traversant l'interface métallique (Eq. (VI.2)) en présence de CO_2 dissous requiert la résolution d'un système comprenant cinq équations différentielles couplées (VI.3). Chacune de ces équations correspond à titre individuel à l'expression de la loi de conservation de la matière pour une des espèces dissoutes considérées ($CO_{2(diss)}$, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H^+, OH^-). Ce problème mathématique complexe a été résolu numériquement pour différentes valeurs du potentiel d'électrode E en considérant les conditions aux limites décrites précédemment. Les calculs ont été réalisés selon la méthode des éléments finis à l'aide du logiciel Femlab 3.1. Les résultats théoriques obtenus à partir du modèle sont comparés aux mesures expérimentales et discutés dans le paragraphe suivant.

VI.1.3 Résultats et discussion

Un jeu de courbes de polarisation stationnaires représentatif des mesures effectuées lors de la réaction de dégagement de H_2 sur l'électrode à disque tournant en acier est présenté sur la figure 6.3.

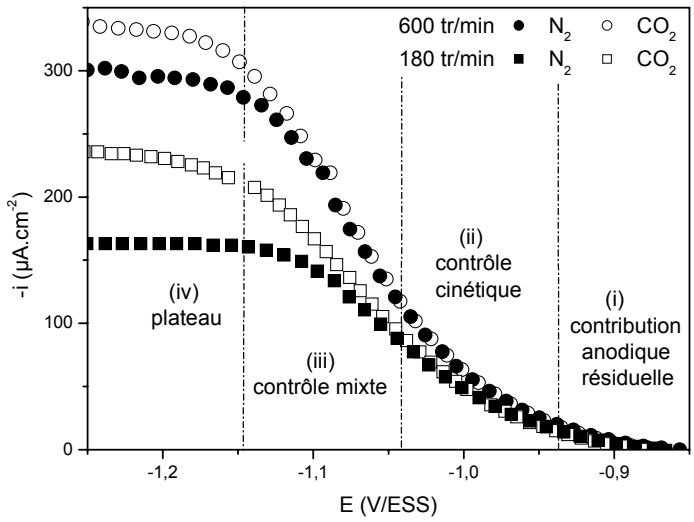


Fig. 6.3: Exemple de courbes de polarisation stationnaires obtenues sur acier AISI 316 L dans K_2SO_4 0.01 M désaérée à l'azote (pH = 3,85) et dans K_2SO_4 0.01 M saturée en CO_2 (pH = 3,95) avec la vitesse de rotation d'électrode comme paramètre.

Comme l'illustre la figure 6.3, les courbes obtenues dans la solution désaérée à l'azote (pH = 3.85) sont qualitativement très similaires à celles obtenues dans la solution saturée en CO_2 (pH = 3.95). Ainsi, quatre domaines de potentiel caractéristiques (i) (ii) (iii) (iv) peuvent être distingués sur chacune des courbes de polarisation expérimentales:

(i) Aux très faibles surtensions cathodiques (au voisinage du potentiel de corrosion de l'acier), le courant mesuré ne suit pas une loi d'évolution exponentielle vis à vis du potentiel de l'électrode. Dans cette zone de potentiel, le comportement cathodique de l'acier s'écarte donc de celui attendu dans le cas d'un contrôle cinétique pur du courant. Peu évident à la seule vue de la Fig. 6.3, cet écart est clairement sensible lorsqu'une représentation logarithmique du courant est adoptée (voir Fig. 6.4). Il peut s'expliquer par le fait qu'aux très faibles surtensions cathodiques le courant associé à la réaction anodique n'est pas négligeable devant

le courant de dégagement de H_2. Ainsi, le courant globalement mesuré à l'électrode dans cette gamme de potentiel (-0,95 à -1,25 V/ESS dans le cas des expériences réalisées à 1200 tr/min ; cf. Fig. 6.4) est en fait un courant mixte impliquant à la fois des contributions cathodiques et anodiques.

(ii) Aux faibles surtensions cathodiques, le courant augmente exponentiellement avec la surtension cathodique (Figs. 6.3-6.4). Ce comportement est cohérent avec l'existence d'un contrôle purement cinétique de la réaction de dégagement de dihydrogène dans cette gamme de potentiel.

(iii) Dans une gamme de potentiel intermédiaire, l'évolution du courant mesuré s'écarte de nouveau du comportement exponentiel théoriquement attendu dans le cas d'un contrôle cinétique pur de la réaction de dégagement de dihydrogène. Un point d'inflexion est en particulier observable sur les courbes de polarisation. Ce comportement peut s'expliquer par l'existence d'un contrôle mixte du courant par la cinétique et le transport de matière dans cette gamme de potentiel.

(iv) Aux larges surtensions cathodiques, un plateau de courant bien défini est atteint sur les courbes de polarisation. Dans le cas de la solution saturée à l'azote, ce comportement peut être attribué sans ambiguïté à la limitation par le transport de matière de la réaction de réduction des protons. Ce phénomène est en effet couramment observé dans cette gamme de potentiel à des pH de l'ordre de 4 en solution désaérée [Gray1, Schm1, Bock1]. Dans le cas de la solution saturée en CO_2, ce comportement de type plateau sera discuté plus loin.

Afin d'analyser plus quantitativement les résultats expérimentaux, le courant cinétique i_k mesuré à 1200 rpm a tout d'abord été tracé en fonction du potentiel de l'électrode (Fig. 6.4). La contribution cinétique i_k (A.cm^{-2}) a été obtenue très classiquement [Diar1] à partir du courant global mesuré aux faibles surtensions cathodiques (domaine (ii)) selon

$$i_k = \frac{i \cdot i_{\lim}}{i_{\lim} - i} \qquad \text{(VI.8)}$$

avec i (A.cm^{-2}) le courant cathodique global et i_{lim} (A.cm^{-2}) le courant limite mesuré sur le plateau (iv).

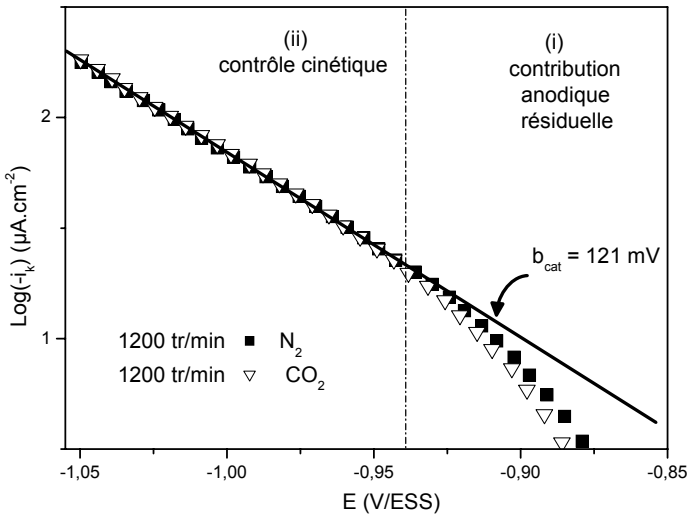


Fig. 6.4: Représentation de Tafel du courant cinétique (i_k) mesuré sur acier AISI 316 L à 1200 rpm dans K_2SO_4 0.01 M désaérée à l'azote (pH = 3,85) et dans K_2SO_4 0.01 M saturée en CO_2 (pH = 3,95).

Dans les deux cas représentés Fig. 6.4, le logarithme du courant cinétique évolue linéairement en fonction du potentiel de l'électrode dans une gamme comprise entre -0.95 et -1.055 V/ESS (domaine (ii)). Cette évolution est cohérente avec l'existence effective d'un contrôle cinétique de la réaction de dégagement de H_2 dans cette gamme de potentiel. D'un point de vue cinétique, le comportement cathodique observé dans la solution saturée en CO_2 semble très similaire à celui observé dans la solution purgée par N_2 (Figs. 6.3 et 6.4). La valeur de la pente de Tafel (paramètre b_{cat} dans la relation (VI.2)) mesurée expérimentalement à 1200 rpm est égale à 121 mV (voir Fig. 6.4). Cette valeur est en très bon accord avec la valeur théorique de 118 mV qui est généralement rapportée pour la réduction du proton à 25°C [Draz1, Nes2-5].

Pour une valeur donnée de la vitesse de rotation d'électrode, les courants cathodiques mesurés dans la solution contenant du CO_2 dissous sont supérieurs à ceux mesurés en son absence (Figs. 6.3). Ceci apparaît également très clairement sur la Fig. 6.5 où l'évolution des courants cathodiques limites mesurés dans les deux solutions est représentée en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. Cette augmentation du courant cathodique en présence de CO_2 dissous ne peut pas s'expliquer par la différence de pH (pH plein bain) existant entre les deux solutions puisque le pH de la solution contenant du CO_2 dissous (pH = 3,95) est au contraire légèrement supérieur au pH de la solution désaérée (pH = 3,85). Elle est par conséquent directement liée à la présence de CO_2 dissous dans la solution comme l'avait déjà signalé de nombreux auteurs [Gray1, Schm1, Nesi1-2, Lint1].

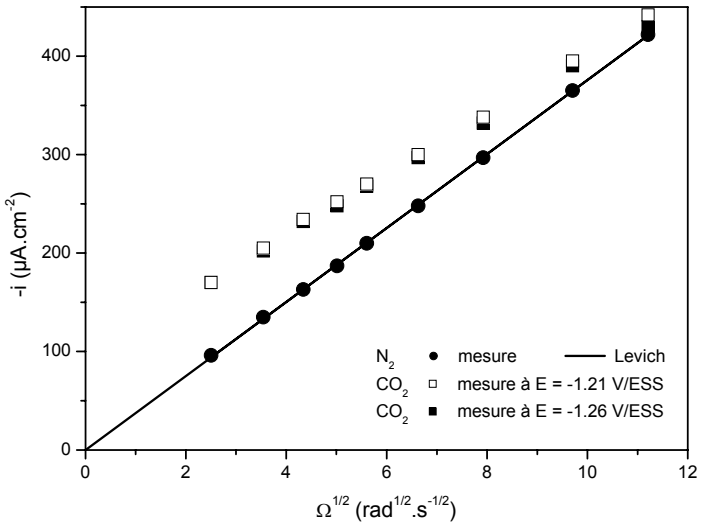


Fig. 6.5: Evolution du courant cathodique limite mesuré sur acier AISI 316 L en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode dans K_2SO_4 0.01 M désaérée à l'azote (pH = 3,85) et dans K_2SO_4 0.01 M saturée en CO_2 (pH = 3,95).

Dans la solution saturée en N_2, le courant limite mesuré expérimentalement aux larges surtensions anodiques (domaine (iv)) évolue linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode (Fig. 6 .5). La droite obtenue coupe par ailleurs l'origine du graphique. Cette courbe expérimentale est en excellent accord avec la courbe théorique prévue par Levich (eq. (VI.9)) dans le cas d'un courant purement limité par le transport de matière sur une électrode à disque tournant.

$$i_L = 0.62Fc_{H^+bulk}D_{H^+}{}^{2/3}\nu^{-1/6}\Omega^{1/2} \qquad \text{(VI.9)}$$

avec F (96500 C.eq^{-1}) la constante de Faraday, D_{H^+} (cm^2.s^{-1}) le coefficient diffusion de H^+, ν (cm^2.s^{-1}) la viscosité cinématique du liquide et Ω (rad.s^{-1}) la vitesse de rotation angulaire de l'électrode.

En présence de CO_2 dissous, une observation attentive de la figure 6.5 révèle la non linéarité de l'évolution du courant limite (domaine (iv)) avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. De plus, en accord avec la littérature [Schm1, Gray1, Nesi1], on observe que l'extrapolation de la courbe obtenue (Fig. 6.5) ne coupe pas l'origine. Ce comportement met bien en évidence l'existence d'une composante non diffusionnelle dans le courant mesuré en présence de CO_2 dissous. Cette contribution cathodique ne semble pas de nature cinétique aux

larges surtensions cathodiques du fait de la quasi-indépendance du courant vis-à-vis du potentiel de l'électrode dans cette zone de potentiel (domaine (iv) sur la figure 6.3 ; voir également les figures 6.5 et 6.7). La part non diffusionnelle du courant limite observé semble donc bel et bien attribuable à une limitation de nature chimique comme ce fut proposé par de nombreux auteurs [Schm1, Gray1, Nesi1].

Pour expliquer quantitativement cette contribution cathodique par l'effet tampon induit par la présence de CO_2 dissous en solution, le modèle décrit plus haut (partie VI.1.2) a été utilisé. A l'aide de ce modèle, les courbes courant-tension stationnaires théoriquement attendues en présence et en l'absence de CO_2 ont été calculées numériquement. Les valeurs des différentes constantes ainsi que les valeurs des concentrations homogènes retenues loin de l'électrode (concentrations de bulk) utilisées pour ces calculs figurent respectivement dans les tableaux 6.1 et 6.2.

Concentrations loin de l'électrode (mol.cm^{-3})	Expression	Solution purgée N_2 (pH_{bulk} = 3,85)	Solution saturée CO_2 (P_{CO_2} = 1 bar ; pH_{bulk} = 3,95)
$c_{H^+(bulk)}$	mesurée (pH)	1.42×10^{-7}	$1{,}13\times10^{-7}$
	Eq. (II.12)	×	$1{,}13\times10^{-7}$
$c_{CO_2(bulk)}$	Eq. (II.1)	0	$3{,}3\times10^{-5}$
$c_{HCO_3^-(bulk)}$	Eq. (II.9)	0	$1{,}13\times10^{-7}$
$c_{CO_3^{2-}(bulk)}$	Eq. (II.10)	0	$4{,}7\times10^{-14}$
$c_{OH^-(bulk)}$	Eq. (II.11)	7.04×10^{-14}	$8{,}82\times10^{-14}$

Tab. 6.2: Concentrations limites loin de l'électrode (T=25°C)

Le cas de la solution saturée en N_2 (P_{CO_2} = 0 bar , pH = 3,85) a tout d'abord été considéré. Ainsi, la constante cinétique k_{cat} associée à la réaction de réduction du proton intervenant dans l'expression (VI.2)) a été fixée dans un premier temps de façon à obtenir le meilleur accord possible entre la courbe théorique calculée à 180 rpm et la courbe expérimentale mesurée dans les mêmes conditions. Le meilleur ajustement entre théorie et expérience a été obtenu pour $k_{cat} = 8\times10^{-10}$ A.mol$^{1/2}$.cm$^{-1/2}$. Les résultats des calculs réalisés avec cette valeur de k_{cat} pour les différentes vitesses de rotation de l'EDT sont comparés aux mesures expérimentales sur la figure 6.6.

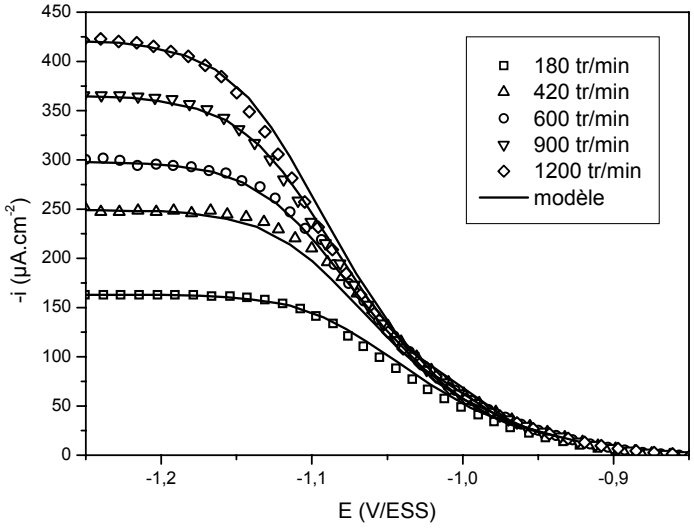


Fig. 6.6: Courbes de polarisation cathodiques stationnaires expérimentales et simulées à l'aide du modèle ($k_{cat} = 8.10^{-10}$ A.mol$^{1/2}$.cm$^{-1/2}$; traits pleins) sur acier AISI 316 L (symboles) dans K_2SO_4 0.01 M désaérée à l'azote (pH = 3,85) avec la vitesse de rotation d'électrode comme paramètre.

Comme l'illustre la Figure 6.6, les courbes simulées à l'aide du modèle s'accordent très bien avec les courbes expérimentales dans toute la gamme de vitesses de rotation d'électrode explorée. Cet excellent accord entre théorie et expérience permet de valider conjointement la méthode de calcul et les mesures expérimentales. Par ailleurs, cette étape préliminaire de "test" du modèle a également permis de déterminer expérimentalement la valeur de la constante cinétique k_{cat} (cf. expression (VI.2)) intervenant lors de la réaction de réduction des protons sur l'acier AISI 316 L.

Dans une seconde étape, le cas de la solution saturée en CO_2 sous 1 bar (pH = 3,95) a été examiné. Dans ces nouvelles conditions, les courbes de polarisation stationnaires théoriques ont également été calculées à l'aide du modèle pour différentes vitesses de rotation d'électrode. La valeur de la constante k_{cat} qui a été utilisée pour ces calculs est celle qui fut préalablement déterminée en l'absence de CO_2 dissous (8×10^{-10} A.mol$^{1/2}$.cm$^{-1/2}$). Les constantes utilisées dans le modèle ainsi que les conditions limites sont détaillées dans les tableaux 6.1 et 6.2. La figure 6.7 compare quant à elle les courbes calculées à l'aide du modèle et les résultats expérimentaux obtenus dans la solution saturée en CO_2.

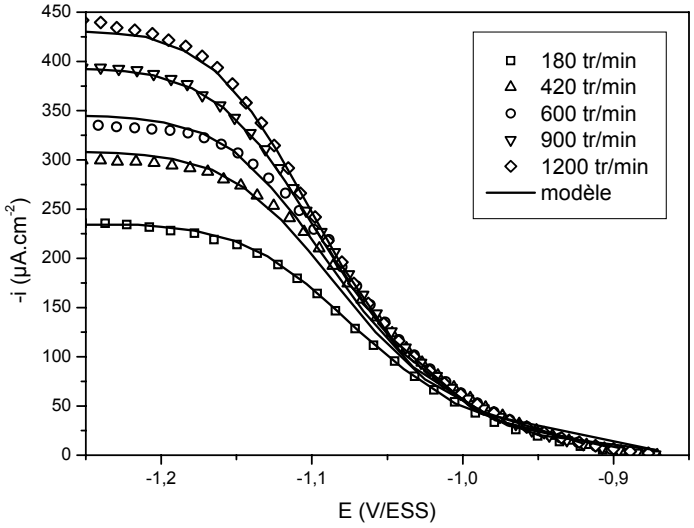


Fig. 6.7 : Courbes de polarisation cathodiques stationnaires simulées à l'aide du modèle ($k_{cat} = 8.10^{-10}$ A.mol$^{1/2}$.cm$^{-1/2}$; traits pleins) et expérimentales obtenues sur acier AISI 316 L (symboles) dans K_2SO_4 0.01 M saturée en CO_2 (pH = 3,95) avec la vitesse de rotation d'électrode comme paramètre.

On observe un très bon accord entre les courbes simulées et les courbes mesurées expérimentalement en présence de CO_2 dissous (Fig. 6.7). L'augmentation du courant cathodique constatée sur l'acier en présence de CO_2 dissous est particulièrement bien prévue par le modèle. Cette augmentation peut donc s'expliquer quantitativement par l'effet tampon induit par la présence du gaz dissous. Les résultats présentés sur la figure 6.7 démontrent ainsi que la formulation d'hypothèses concernant l'existence de réactions cathodiques supplémentaires en présence de CO_2 dissous, telle que proposée par des nombreux auteurs [DeWa1, Schm1, Nes5-8, Song2-3], n'est pas nécessaire.

L'influence de la présence de CO_2 dissous sur les pH interfaciaux (pH en x = 0 sur la figure 6.2) atteints durant la polarisation cathodique de l'EDT a également été étudiée. Les pH interfaciaux théoriques (calculés à l'aide du modèle avec $k_{cat} = 8.10^{-10}$ A.mol$^{1/2}$.cm$^{-1/2}$) sont représentés pour des vitesses de rotations d'électrode de 180 et 600 tr/min en fonction du potentiel sur la figure 6.8.

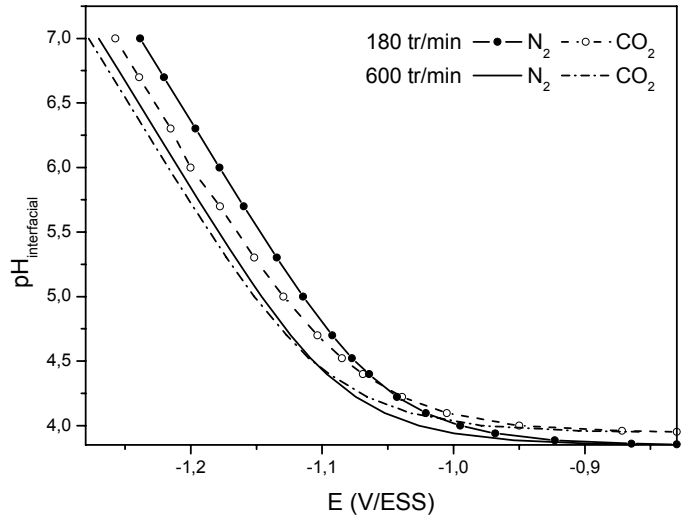


Fig. 6.8: Evolution théorique du pH interfacial stationnaire avec le potentiel de l'électrode en acier AISI 316 L ($k_{cat} = 8.10^{-10}$ A.mol$^{1/2}$.cm$^{-1/2}$) dans K_2SO_4 0.01 M désaérée à l'azote (pH = 3,85) et dans K_2SO_4 0.01 M saturée en CO_2 (pH = 3,95) avec la vitesse de rotation d'électrode comme paramètre.

Lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente, on constate sur la figure 6.8 que le pH interfacial théorique prévu par le modèle décroît à potentiel donné dans les deux solutions. Le modèle prévoit également, à potentiel et vitesse de rotation d'électrode donnés, une décroissance de ce pH local en présence de CO_2 dissous.

Qualitativement, les résultats rapportés sur la figure 6.8 étaient prévisibles. En effet, les limitations par le transport de matière sont nécessairement moins marquées à un potentiel d'électrode donné lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente. Il est donc normal de voir la concentration en protons augmenter à l'interface avec la vitesse de rotation de l'électrode. De plus, l'effet tampon pris en compte dans le cadre du modèle induit nécessairement une production volumique de protons au voisinage de l'électrode qui est à l'origine de cette diminution du pH interfacial théorique en présence de CO_2.

Afin de vérifier expérimentalement ces prévisions théoriques concernant les pH interfaciaux, des expériences complémentaires ont été menées sur une grille d'or immergée dans une solution de K_2SO_4 0.01 M en l'absence et en présence de CO_2. Dans le premier cas, la solution est saturée en N_2 et le pH ajusté à 4,05, dans le second, la solution est saturée en CO_2 sous une pression de 1 bar. Ces expériences ont consisté à mesurer simultanément l'évolution du courant et du pH interfacial stationnaire durant la polarisation cathodique de l'électrode (voir détails expérimentaux partie VI.1.1). Dans le cas des expériences réalisées dans la solution saturée en CO_2, une valeur de pH égale à 4,01 a été mesurée expérimentalement. Cette valeur

est légèrement différente de celle qui avait été mesurée dans les mêmes conditions lors des expériences réalisées sur l'EDT en acier inoxydable (pH = 3,95). Cette très faible différence de pH (0.06 unités) n'est cependant pas significative selon nous compte tenu de la précision absolue qui peut être attendue sur la mesure obtenue avec une électrode de verre.

Les courbes de polarisation stationnaires et les mesures du pH interfacial réalisées sur la grille d'or sont présentées respectivement Fig. 6.9 et 6.10. Les mesures de pH interfacial rapportées sur la Fig. 6.10. ont été volontairement restreintes à une gamme de potentiel supérieure à -1,25 V/ESS car l'intensité du dégagement de dihydogène devient trop importante au-delà de cette valeur limite pour obtenir des mesures fiables.

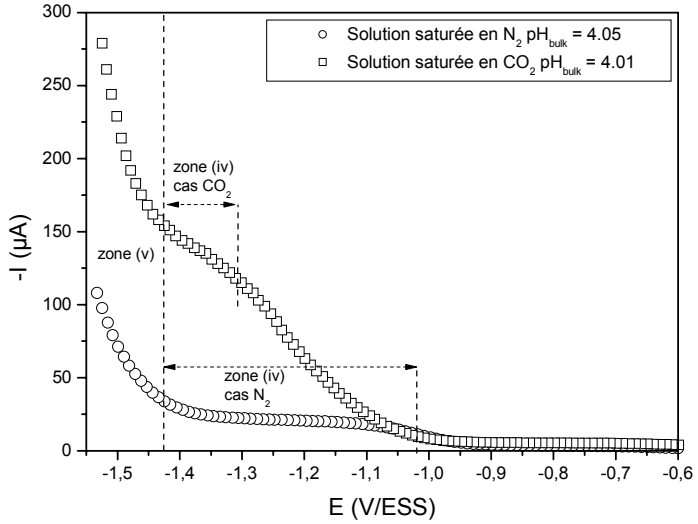


Fig. 6.9: Courbe de polarisation stationnaire mesurée sur la grille d'or dans K_2SO_4 0.01 M désaérée à l'azote (pH = 4,05) et dans K_2SO_4 0.01 M saturée en CO_2 (pH = 4,01).

Qualitativement, les courbes de polarisation stationnaires mesurées sur la grille d'or (Fig. 6.9) sont très similaires à celles mesurées précédemment sur l'électrode à disque tournant en acier (Figs. 6.3 ; 6.6 ; 6.7). Elles présentent ainsi les mêmes caractéristiques (i) (ii) (iii) (iv) discutées plus haut. La gamme de potentiel explorée lors des mesures rapportées Fig. 6.9 étant plus large que celle qui l'avait été sur acier inoxydable (Fig. 6.3), une nouvelle zone apparaît cependant sur les courbes de polarisation aux très larges surtensions cathodiques (zone (v)). Dans cette zone, au sein de laquelle le courant augmente exponentiellement avec le potentiel de l'électrode, le courant lié au dégagement de H_2 est principalement contrôlé par la cinétique de réduction des molécules d'eau de la solution (réaction (II.IX)). Par ailleurs, on remarque que le plateau de courant observé sur la grille d'or (zone (iv) Fig. 6.9) est moins bien défini

que celui qui avait été obtenu sur l'électrode à disque tournant en acier inoxydable. Ce comportement non idéal peut s'expliquer par la non planéité de l'électrode utilisée (grille) et par l'absence de contrôle des conditions hydrodynamiques durant les mesures (électrode statique, convection naturelle).

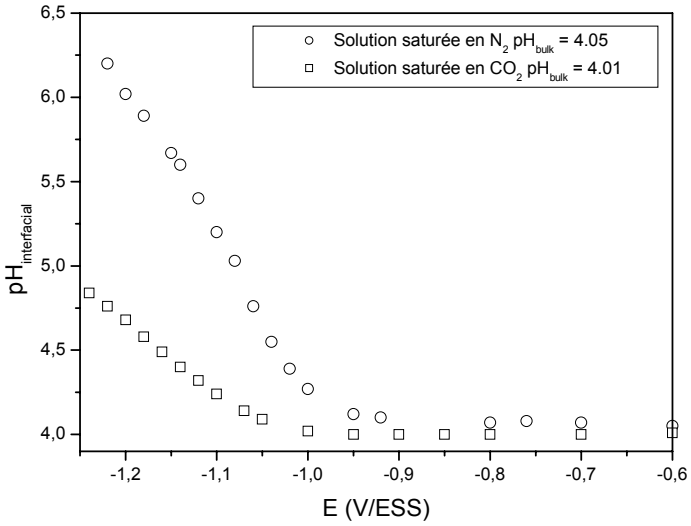


Fig. 6.10: Evolution du pH interfacial en fonction du potentiel de la grille d'or dans K_2SO_4 0.01 M désaérée à l'azote (pH = 4,05) et dans K_2SO_4 0.01 M saturée en CO_2 (pH = 4,01).

Les résultats rapportés sur la Fig. 6.10 démontrent que l'augmentation du courant cathodique observé en présence de CO_2 dissous (Fig. 6.9) est associé à une décroissance du pH interfacial en comparaison de celui mesuré en l'absence de ce gaz dissous (dans la solution saturée en N_2). Qualitativement, ces résultats sont pleinement en accord avec les prévisions du modèle dans le cas de l'électrode à disque tournant en acier (voir Fig. 6.3 et 6.8). Ces résultats peuvent donc être parfaitement expliqués d'un point de vue qualitatif par l'effet tampon induit par la présence de CO_2 en solution. En revanche, la décroissance du pH interfacial observé en présence de CO_2 sur or ne peut pas s'expliquer par l'existence d'une réaction cathodique supplémentaire impliquant la réaction directe d'une espèce carbonatée à l'électrode, telle qu'elle a été envisagée par certains auteurs [Scmi1, Boni1, Gray1, DeWa1, Ogun1]. Dans une telle hypothèse, une invariance voire même une augmentation du pH interfacial serait au contraire attendue suite à la production interfaciale d'ions bicarbonates ou carbonates prévue à l'électrode (voir (II.XIV) (II.XVII) et (II.XXI) à titre d'exemple) [Schmi1, Boni1, Ogun1, Wiek1].

VI.1.4 Conclusion de la partie VI.1

La réaction de réduction des protons a été étudiée en solution aqueuse désaérée contenant CO_2 dissous. L'effet des réactions homogènes de dissociation acido-basique du CO_2 dissous (« effet tampon ») sur le courant associé à cette réaction cathodique a ainsi été simulé à l'aide d'un modèle simple. Les prévisions de ce modèle s'accordent de manière quantitative avec les courbes de polarisation stationnaires mesurées sur une électrode à disque tournant en acier inoxydable. Qualitativement, ces prévisions sont également confirmées par l'évolution du courant et du pH interfacial stationnaire observée durant la polarisation cathodique d'une grille d'or.

Cette étude a donc permis de démontrer que l'augmentation du courant de dégagement de dihydrogène observée sur les aciers en présence de CO_2 dissous pouvait être totalement expliquée par la production homogène de protons induite par la présence de ce gaz en solution (« effet tampon »). La prise en compte d'hypothétiques réactions cathodiques impliquant des espèces carbonées n'est donc pas nécessaire pour expliquer cette augmentation. En comparaison d'une solution désaérée d'acide fort de même pH (dans le bulk), l'effet tampon induit par la présence de CO_2 dissous entraîne une diminution locale des pH au voisinage de l'interface. Cette diminution, constatée expérimentalement sur une électrode d'or, n'est pas compatible avec l'hypothèse d'une réduction directe d'espèces carbonées à l'électrode.

En solution aqueuse désaérée à pH = 4, la réduction du proton (II.VIII) apparaît donc finalement comme l'unique réaction cathodique à prendre en compte sur acier dans la gamme de potentiel et de vitesse de rotation d'électrode qui a été explorée. Cette conclusion importante constituera une des hypothèses de base du modèle de corrosion en milieu confiné qui sera présenté dans la partie suivante (partie VI.2). On notera cependant que pour des pH plus élevés, ou sous polarisation cathodique à des potentiels éloignés du potentiel libre des aciers, la réaction de réduction de l'eau est susceptible de devenir la réaction cathodique prédominante.

VI.2 Modélisation cinétique globale des réactions chimiques et de corrosion en milieu confiné contenant du CO_2 dissous

Nous avons vu dans les parties I.3, II.2.4 et II.3.3 qu'une sursaturation en Fe (II), des pH élevés et des vitesses de corrosion faibles sont généralement observés en milieu confiné contenant du CO_2 dissous. Ces phénomènes étaient largement inexpliqués d'un point de vue théorique au commencement de cette thèse. Faute de modèle adapté, le pH de l'électrolyte présent dans l'annulaire d'un flexible (V/S de l'ordre de 0.03 ml/cm2), paramètre important dans le dimensionnement des flexibles (cf. partie I.3), était estimé à l'aide de modèles thermodynamiques ignorant les spécificités des milieux corrosifs confinés (cf. partie II.3.3). Cette utilisation par défaut de modèles inadéquats entraîne encore une surestimation de la sévérité des conditions régnant dans l'annulaire (cf. partie I.3).

Partant de ce constat, un nouveau modèle cinétique a été développé afin de décrire les processus physico-chimiques se déroulant dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles. Première étape d'un projet plus ambitieux, ce modèle se borne à la description du cas simple d'un annulaire empli d'une eau de condensation contenant du CO_2 dissous. Il est bâti à partir de certaines conclusions établies dans les parties V et VI.1. Le blocage partiel de la surface active des aciers se corrodant en milieu confiné contenant du CO_2 dissous, mis en évidence par le biais de mesures d'impédance dans le chapitre V, est ainsi pris en considération dans ce modèle. Par ailleurs, conformément aux conclusions de la partie VI.1, le déroulement de réactions impliquant une réduction directe d'espèce carbonées, tel qu'il est fréquemment suggéré dans la littérature, ne sera pas pris en compte dans la modélisation.

Dans la présente partie, le principe de ce nouveau modèle sera tout d'abord présenté. Dans un second temps, les résultats des calculs théoriques menés suivant ce modèle seront discutés. Lors de cette discussion, ces résultats seront en particulier confrontés à ceux fournis par les modèles thermodynamiques et aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

VI.2.1 Présentation du modèle

L'objectif du modèle proposé est d'être représentatif de la situation rencontrée lors de la corrosion d'un acier recouvert d'un film mince d'eau exposée à une atmosphère formée de gaz carbonique pur. Ce modèle s'applique donc au cas particulier de la corrosion des fils d'armure confinés dans l'espace annulaire des conduites pétrolières flexibles lorsque seule

une eau de condensation chargée en CO_2 pénètre dans cet espace (Fig. 6.11). Le principe de ce modèle demeure cependant général de sorte qu'il puisse être adapté par la suite à d'autres types de milieu corrosif confiné.

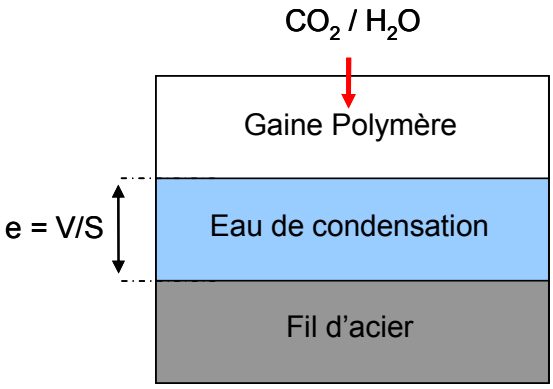


Fig. 6.11: Schéma de principe de l'annulaire modélisé avec e (cm) l'épaisseur du film d'électrolyte confiné à la surface de l'acier et V/S (cm) le rapport du volume de liquide sur la surface métallique exposée.

VI.2.1.a Hypothèses du modèle

Conformément à la description fournie par la figure 6.11, le cas d'un acier qui se corrode sous un mince film d'eau exposé à une atmosphère de CO_2 pur a donc été considéré. Six espèces dissoutes ont été prises en compte dans la modélisation : le CO_2 dissous et ses dérivés ($CO_{2(diss)}$, HCO_3^- et CO_3^{2-}), les protons (H^+), les ions hydroxyde (OH^-) ainsi que les ions Fe^{2+} produits par la dissolution anodique de l'acier.

Les sept processus physico-chimiques qui ont été pris en considération (listés Tab. 6.3) sont :

- la réaction anodique de dissolution de l'acier (VI.I),
- la réaction cathodique de réduction du proton (II.VIII),
- le processus physique de dissolution du CO_2 gazeux (II.I),
- les réactions homogènes de dissociation acido-basique du CO_2 dissous et des ions bicarbonates ((II.II) et (II.III)),
- la réaction de précipitation de la sidérite ($FeCO_3$) (II.V),
- et la réaction d'autoprotolyse de l'eau (II.IV).

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad \text{(VI.I)}$$

L'état stationnaire est supposé atteint dans le cadre du modèle.

Tout comme dans la partie VI.1, la réaction d'autoprotolyse de l'eau (II.IV) est considérée suffisamment rapide pour qu'elle satisfasse à la condition d'équilibre (II.5) (cf. Tab. 6.3). Une telle hypothèse d'équilibre n'est pas formulée dans le cas des autres processus considérés dans la modélisation.

La présence possible d'un dépôt isolant de sidérite à la surface de l'acier (cf. II.2.3.a et II.2.3.c) est prise en considération dans le modèle par l'introduction d'un paramètre θ adimensionnel. Ce paramètre correspond au taux de blocage de la surface d'acier par un isolant. Dans le cas de l'annulaire, ce taux de recouvrement peut également correspondre à un éventuel blocage de la surface de l'acier par des graisses industrielles ou des lubrifiants mis sur les fils lors de la fabrication du flexible.

D'un point de vue physico-chimique, la situation modélisée (Fig. 6.11) peut finalement être représentée plus précisément selon la figure 6.12.

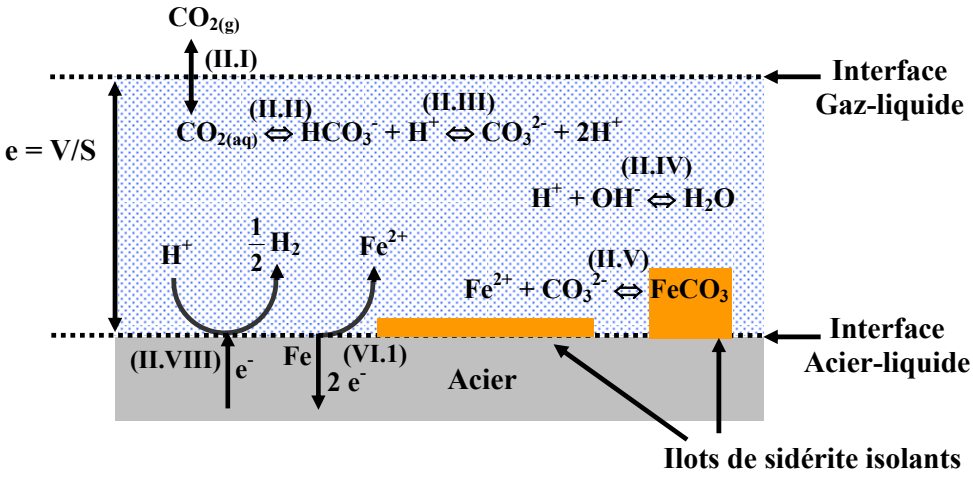


Fig. 6.12: Représentation physico-chimique de l'annulaire dans le cas d'un environnement CO_2 pur / eau de condensation

Dans ces conditions de film mince schématisées sur les figures 6.11 et 6.12, il a été observé empiriquement que les vitesses de corrosion uniforme des aciers sont très faibles [Ropi1, Tara1-2, Desa1]. Dans ce contexte, nous supposons que les vitesses des réactions hétérogènes ne sont pas limitées par le transport de matière. Une telle hypothèse a d'ailleurs été utilisée par Hubbard et Anson dans leur modèle théorique adapté aux films minces d'électrolyte d'épaisseur comprise entre 2 et 100 µm [Bard3]. Les concentrations des espèces dissoutes

sont ainsi supposées homogènes dans le film de liquide confiné à la surface de l'acier. Cette hypothèse permet de convertir les vitesses des processus hétérogènes (II.I) (II.V) (II.VIII) et (VI.I) en vitesses de production volumique selon

$$N_i = \frac{S}{V} \cdot j_i \qquad \text{(VI.9)}$$

où N_i (mol.s^{-1}.cm^{-3}) est la vitesse de production homogène associée à la réaction hétérogène i, j_i (mol.s^{-1}.cm^{-2}) est la vitesse de la réaction hétérogène i et S/V (cm^{-1}) est le rapport de la surface métallique exposée sur le volume de liquide confiné.

En utilisant la relation (VI.9) pour les processus hétérogènes et en tenant compte d'un éventuel blocage de la surface active de l'acier à l'aide du paramètre θ défini plus haut, les vitesses de production homogènes associées aux différents phénomènes physico-chimiques considérés dans le modèle sont exprimées dans le tableau 6.3.

Réaction	Bilan	Vitesse de production homogène (mol.cm^{-3}.s^{-1})	Ref.
(VI.I)	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	$N_a = \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{2.F} \cdot (1-\theta) \cdot i_{0_a} \cdot 10^{\frac{E-Erev}{b_a}}$	[Nesi6]
(II.VIII)	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$N_c = \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{F} \cdot (1-\theta) \cdot i_{0_c} \cdot c_{H^+}{}^{0.5} \cdot 10^{-\frac{E+0.06 \cdot pH}{b_c}}$	[Nesi6]
(II.1)	$CO_{2(g)} \underset{k_{-diss}}{\overset{k_{diss}}{\Leftrightarrow}} CO_{2(diss)}$	$N_{diss} = \frac{S}{V} \cdot \left(k_{diss} \cdot P_{CO2} - k_{-diss} \cdot c_{CO_{2(diss)}}\right)$	[Frank1] [Cole1]
(II.2)	$H_2O + CO_{2(diss)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} HCO_3^- + H^+$	$N_{ac_1} = k_1 \cdot c_{CO_{2(diss)}} - k_{-1} \cdot c_{H^+} \cdot c_{HCO_3^-}$	[Wolf1]
(II.3)	$HCO_3^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\Leftrightarrow}} CO_3^{2-} + H^+$	$N_{ac_2} = k_2 \cdot c_{HCO_3^-} - k_{-2} \cdot c_{H^+} \cdot c_{CO_3^{2-}}$	[Wolf1]
(II.IV)	$H_2O \Leftrightarrow OH^- + H^+$	$K_e = c_{OH^-} \cdot c_{H^+}$ (II.5)	[Crol7]
(II.V)	$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \underset{k_{-prec}}{\overset{k_{prec}}{\Leftrightarrow}} FeCO_3$	$N_{prec} = k_{prec} \cdot c_{Fe^{2+}} \cdot c_{CO_3^{2-}} - k_{-prec}$*	[VanH1]

Tab. 6.3: Processus physico-chimiques et vitesses de production homogènes associées

**dans ce cas particulier, k_{prec} et k_{-prec} dépendent du rapport $S_{siderite}/V$.*

VI.2.1.b Calcul de l'état stationnaire

A l'état stationnaire, les concentrations des espèces dissoutes sont par définition indépendantes du temps. Ceci se traduit mathématiquement par les relations (VI.10).

$$\frac{\partial c_{Fe^{2+}}}{\partial t} = \frac{\partial c_{H^+}}{\partial t} = \frac{\partial c_{CO_{2(diss)}}}{\partial t} = \frac{\partial c_{HCO_3^-}}{\partial t} = \frac{\partial c_{CO_3^{2-}}}{\partial t} = 0 \qquad \text{(VI.10)}$$

Ces relations peuvent être réécrites en faisant intervenir les vitesses de production homogènes définies précédemment (voir relation (VI.9) et Tab. 6.3) selon

$$N_a - N_{prec} = N_{ac1} + N_{ac2} - N_c = N_{diss} - N_{ac1} = N_{ac1} - N_{ac2} = N_{ac2} - N_{prec} = 0 \quad \text{(VI.11)}$$

Les relations (VI.11) se simplifient finalement selon (VI.12).

$$\frac{S}{V} \cdot (1-\theta) \cdot \frac{i_{corr}}{F} = 2 \cdot N_a = N_c = 2 \cdot N_{prec} = 2 \cdot N_{diss} = 2 \cdot N_{ac_1} = 2 \cdot N_{ac_2}$$

(VI.12)

où θ (sans dimension) est le taux de blocage de la surface d'acier, i_{corr} (A.cm^{-2}) est la densité de courant de corrosion, F (96500 C.eq^{-1}) est la constante de Faraday et les différents termes N_i (mol.s^{-1}.cm^{-3}) sont les vitesses de production homogène définies dans le tableau 6.3.

La condition d'électroneutralité au sein du film mince de liquide s'écrit par ailleurs selon (II.7).

$$2 \cdot c_{Fe^{2+}} + c_{H^+} = c_{HCO_3^-} + c_{OH^-} + 2 \cdot c_{CO_3^{2-}} \qquad \text{(II.7)}$$

Finalement, dans le cadre du modèle proposé, à partir du système de huit équations constitué par les relations (VI.12), (II.5) et (II.7), les concentrations inconnues des six espèces dissoutes ($CO_{2(diss)}$, HCO_3^-, CO_3^{2-}, Fe^{2+}, H^+, OH^-), la vitesse de corrosion i_{corr} et le potentiel de corrosion de l'acier E_{corr} (potentiel d'abandon où $2.F.N_a = F.N_c$; cf. Tab.1.3) peuvent être aisément calculés à l'état stationnaire en fonction du rapport V/S du milieu, de la pression partielle de CO_2 et de θ le taux de blocage de la surface d'acier.

De tels calculs ont été menés dans différentes conditions (V/S, P_{CO_2} et θ) dans le cadre de cette thèse. Les résultats de ce travail sont présentés dans la partie VI.2.2 suivante.

VI.2.2 Résultats et discussion

Les valeurs des différentes constantes cinétiques et thermodynamiques (k_{diss}, H_{CO_2}, k_1, K_{a_1}, k_2, K_{a_2}, k_{prec}, K_s, K_e, i_{0_c}, i_{0_a}, b_a, b_c) nécessaires à la réalisation des calculs théoriques ont été extraites des données disponibles dans la littérature en considérant une température de 20°C [Nesi3, Nesi6, John1, VanH1, Liu1, Jime1, Xu1, Frank1, Cole1, Wolf1, Boni1].

Cependant, dans le cas particulier de la constante cinétique k_{prec} qui intervient lors de la précipitation de la sidérite ($FeCO_3$) (cf. Tab 6.3), le choix d'une valeur fiable est délicat. La valeur de cette constante dépend en effet de la morphologie du film de sidérite développé à la surface de l'acier qui est très difficilement modélisable [John1, VanH1] (porosité et surface développée notamment). Ainsi, selon les conditions expérimentales considérées (rapport V/S, pH, concentration en Fe(II) dissous et conditions hydrodynamiques), l'ordre de grandeur de cette constante varie de 10 à 10^6 $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ dans la littérature [Nesi6, John1, VanH1, Liu1, Jime1, Xu1].

Face à cette incertitude, la démarche suivante a été adoptée : dans une première étape (Figs. 6.13 à 6.17), les calculs ont été conduits en adoptant l'expression proposée par Van Hunnik et coll. [VanH1] pour le calcul de k_{prec} puis, dans un second temps, la sensibilité du modèle à ce paramètre a été étudiée en faisant varier la valeur de k_{prec}. La valeur numérique de référence utilisée pour k_{prec} (Figs. 6.13 à 6.17) est rapportée dans l'annexe A.5 de la version non expurgée de ce mémoire.

Afin de clarifier la discussion des résultats, les concentrations en Fe(II) dissous sont exprimées dans toute cette partie en termes de facteurs de sursaturation SF_{Fe} (cf. partie II.2.3.a). La définition (II.25) de ce facteur est rappelée ci-dessous.

$$SF_{Fe} = \frac{c_{Fe^{2+}}}{[c_{Fe^{2+}}]_{eq}} \qquad \text{(II.25)}$$

avec $[c_{Fe^{2+}}]_{eq}$ la concentration des ions Fe(II) à l'équilibre thermodynamique.

Par ailleurs, les concentrations théoriques d'intérêt (pH et SF_{Fe}) calculées à l'aide du modèle cinétique proposée dans la partie VI.2.1 sont systématiquement comparées, à titre de référence, à celles prévues dans le cas d'une solution saturée en Fe(II), pour les mêmes conditions de température et de pression, par le modèle thermodynamique CORMED version

2 (voir principe des calculs thermodynamiques dans la partie II.1.2). En supposant la saturation en Fe(II) atteinte, le pH attendu dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles est en effet estimé actuellement à l'aide de ce type de modèle thermodynamique.

L'influence du rapport V/S sur les conditions physico-chimiques attendues dans l'annulaire a tout d'abord été étudiée pour différentes valeurs du taux de blocage de la surface d'acier. A ce titre, une attention toute particulière a été portée aux cas limites $\theta = 0$ (surface d'acier totalement active) et $\theta = 1$ (surface d'acier totalement bloquée). Les résultats obtenus en considérant une pression de CO_2 égale à 1 bar sont présentés sur les figures 6.13 à 6.15.

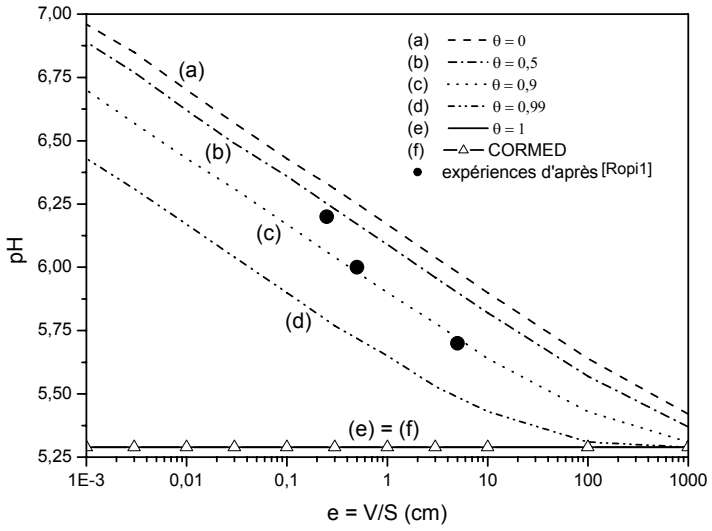


Fig. 6.13: Evolution du pH avec le rapport V/S à 20°C pour différentes valeurs de θ ; P_{CO2} = 1 bar ; k_{prec} calculée suivant l'expression proposée par [VanH1].

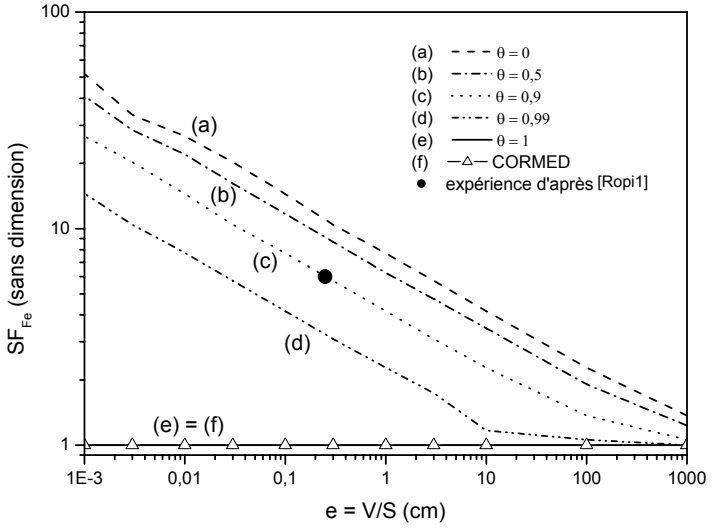


Fig. 6.14: Evolution du facteur de sursaturation en Fe (II) avec le rapport V/S à 20°C pour différentes valeurs de θ ; P_{CO2} = 1 bar ; k_{prec} calculée suivant l'expression proposée par [VanH1].

Dans le cas extrême d'une électrode totalement bloquée par un isolant (θ = 1), les valeurs des concentrations calculées dans le cadre du modèle (pH et SF_{Fe}) sont égales à celles prévues par CORMED (courbes (e) et (f) sur les figures 6.13 et 6.14). Ceci s'explique par le fait que supposer θ = 1 équivaut à supposer la nullité des flux interfaciaux au sein du milieu confiné (vitesse de corrosion nulle par définition). Dans ces conditions, le système modélisé, stationnaire par hypothèse, devient de surcroît isolé : il est donc nécessairement à l'équilibre thermodynamique et il est normal que son état corresponde à la description thermodynamique fournie par le modèle CORMED. Ce résultat bien que trivial et attendu permet néanmoins de vérifier de façon simple la cohérence des calculs cinétiques avec le modèle thermodynamique.
Par ailleurs, pour des rapports V/S tendant vers l'infini (situation de plein bain), les concentrations calculées à l'aide du modèle cinétique tendent également vers celles prévues par CORMED (Figs. 6.13 et 6.14). Ceci peut s'expliquer par le fait que les vitesses de production homogène associées aux réactions hétérogènes tendent vers 0 lorsque le rapport V/S tend vers l'infini (cf. Eq. VI.9). En termes de production d'espèces, un rapport V/S infini équivaut donc à la situation rencontrée précédemment lorsque θ = 1. Dans ce cas, l'hypothèse d'équilibre thermodynamique est donc légitime.
Ainsi, l'utilisation de modèles thermodynamiques permet de calculer les concentrations en espèces dissoutes lorsque les vitesses de production volumique (cf. Eq. (VI.9)) associées aux réactions hétérogènes intervenant lors de la corrosion sont nulles ou quasi-nulles (cas limites θ = 1 et V/S $\rightarrow \infty$ sur les figures 6.13 et 6.14). Cependant, comme ce fut déjà abordé précédemment (partie II.1), l'hypothèse d'équilibre thermodynamique ne se justifie pas nécessairement au voisinage d'une interface électrochimique qui, lorsqu'elle est traversée par un courant, se trouve elle-même hors équilibre. Cette réalité est bien illustrée par les résultats (Figs. 6.13 à 6.15), relatifs au cas d'une surface d'acier non bloquée en milieu confiné, commentés ci-dessous.
Dans le cas d'une électrode totalement ou partiellement active (θ compris entre 0 et 0,99), le pH (Fig. 6.13), la concentration en Fe(II) (Fig. 6.14) et la vitesse de corrosion (Fig. 6.15) calculés à l'aide du modèle cinétique varient sensiblement en fonction du rapport V/S considéré. Lorsque le rapport V/S décroît (*i.e.* lorsque l'épaisseur du film de liquide recouvrant la surface d'acier décroît), le pH et la concentration en Fe(II) dissous augmentent (Figs. 6.13 et 6.14) tandis que la vitesse de corrosion de l'acier diminue (Fig. 6.15).

Ainsi, le pH (Fig. 6.13) passe d'une valeur égale à 5,29 dans des conditions de plein bain (V/S infini) à des valeurs supérieures à 6 pour des V/S inférieurs à 300 µm. Suivant la même tendance, le facteur de sursaturation en Fe (II) SF_{Fe} atteint des valeurs supérieures à 10 pour des rapports V/S inférieurs à 100 µm (Fig. 6.14). Pour des rapports V/S inférieurs à 1 mm, les vitesses de corrosion calculées (Fig. 6.15) restent quant à elles inférieures à 10 µm/an sous 1 bar de CO_2 dans toute la gamme des valeurs de θ considérée ($0 \leq \theta \leq 0,99$).

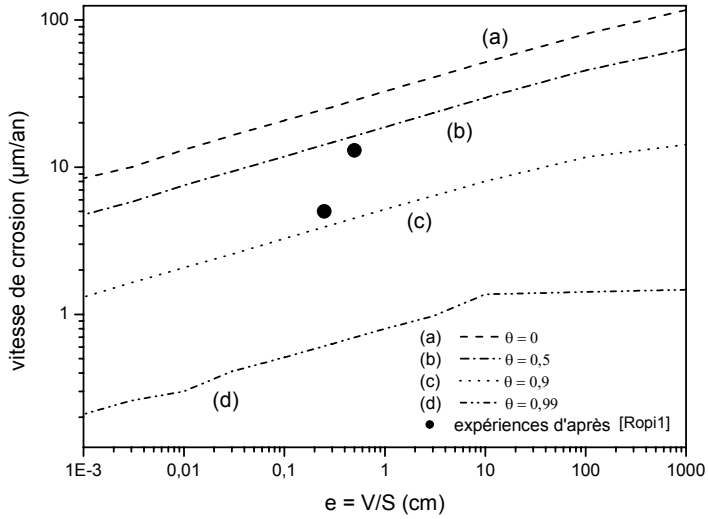


Fig. 6.15: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier avec le rapport V/S à 20°C pour différentes valeurs de θ ; P_{CO2} = 1 bar ; k_{prec} calculée suivant l'expression proposée par la ref. [VanH1].

Dans le cas d'une électrode active (tout au moins partiellement), la dépendance du pH et de la concentration en Fe (II) au rapport V/S en milieu confiné, bien que connue empiriquement (cf. II.2.4 et II.3.3), n'avait jamais été expliquée théoriquement de façon claire à notre connaissance. Elle demeure en particulier totalement imprévue par la thermodynamique. Ainsi, à mesure que le rapport V/S du milieu diminue, un écart croissant peut être constaté entre les concentrations calculées par le modèle cinétique et celles qui le sont par CORMED.
Il en est de même si l'on compare les vitesses de corrosion calculées en milieu confiné à l'aide du modèle cinétique (inférieures à 10 µm/an sous 1 bar de CO_2) et celles prévues par les modèles de corrosion classiques pour la même pression de CO_2 (de 0,85 à 3,7 mm/an en plain bain selon les références [DeWa1] et [Norso1]). La comparaison des prévisions du modèle cinétique et des résultats expérimentaux (Fig. 6.15) démontre cependant, comme ce fut précédemment proposé par Nesic et coll. [Nesi10, Nesi11, Nesi15], que la présence d'un

dépôt de sidérite isolant ($\theta \neq 0$) à la surface des aciers doit être prise en compte afin d'éviter une surestimation des vitesses de corrosion en milieu confiné.

Les pH calculés sont en revanche faiblement sensibles à la valeur de θ. Pour une variation de θ entre 0 et 0,9, un changement de pH de 0,3 unités au maximum est constaté dans toute la gamme de taux de confinement (Fig. 6.13) et de pressions partielles de CO_2 (Fig. 6.16) étudiée. On remarque cependant, en cohérence avec l'analyse du cas limite $\theta = 1$ effectuée plus haut, que les valeurs des concentrations calculées à l'aide du modèle cinétique tendent à se rapprocher de celles prévues par la thermodynamique à mesure que θ augmente. En effet, plus θ augmente, plus la vitesse de corrosion diminue (Fig. 6.15) et donc plus l'écart à l'équilibre est faible. Il est cependant intéressant de remarquer que même une très faible activité de la surface d'acier a une grande influence sur la valeur du pH calculé. Ainsi, à titre d'exemple, pour un rapport V/S égal à 0,03 cm et une surface d'acier bloquée à 99%, le pH calculé sous 1 bar de CO_2 peut dépasser le pH de saturation prévu par la thermodynamique de près de 0,7 unités.

Pour des rapports V/S importants, les vitesses de corrosion prévues par le modèle (Fig. 6.15) restent très inférieures à celles généralement observées en plein bain [DeWa1, Norso1] (voir également les résultats présentés dans la partie V.2). L'existence de gradients de concentration au voisinage de l'acier pour des rapports V/S élevés explique cette situation. Ainsi, l'hypothèse d'homogénéité des concentrations, utilisée dans le développement du modèle proposé dans la partie VI.2.1, n'est plus valable pour des rapports V/S élevés. Dans ce cas, l'utilisation de modèles de corrosion classiques (modèles plein bain) est donc plus appropriée pour obtenir une prévision réaliste des vitesses de corrosion.

Dans le cas d'un rapport V/S égal à 0,03 cm (valeur moyenne dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles), l'influence de la pression partielle de CO_2 sur le pH et sur la vitesse de corrosion est décrite respectivement sur les figures 6.16 et 6.17.

Sur ces figures (Figs. 6.16 et 6.17), on observe respectivement une diminution du pH et une augmentation de la vitesse de corrosion lorsque la pression partielle de CO_2 s'accroît. Au-delà de ce résultat attendu (cf. II.2.1 et II.2), il est intéressant de noter que le pH calculé demeure à des niveaux bien supérieurs à ceux prévus par la thermodynamique dans toute la gamme de pression explorée (Fig. 6.16). A pression partielle de CO_2 fixée, un écart minimum (atteint pour $\theta = 0,99$) de 0,5 unités pH est ainsi constaté entre ce pH et celui prévu par CORMED. On remarque par ailleurs, tout comme précédemment (Figs. 6.13-6.14), que l'écart entre les

prévisions thermodynamiques et les prévisions cinétiques diminue lorsque θ augmente (et donc que la vitesse de corrosion diminue (Fig. 6.17)).

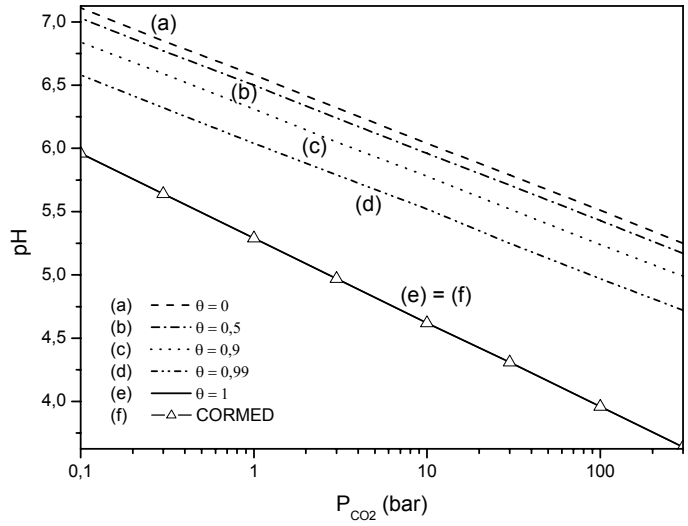


Fig. 6.16: Evolution du PH avec la pression partielle de CO_2 pour différentes valeurs de θ ; V/S = 0,03 cm ; k_{prec} calculée suivant l'expression proposée par la ref. [VanH1].

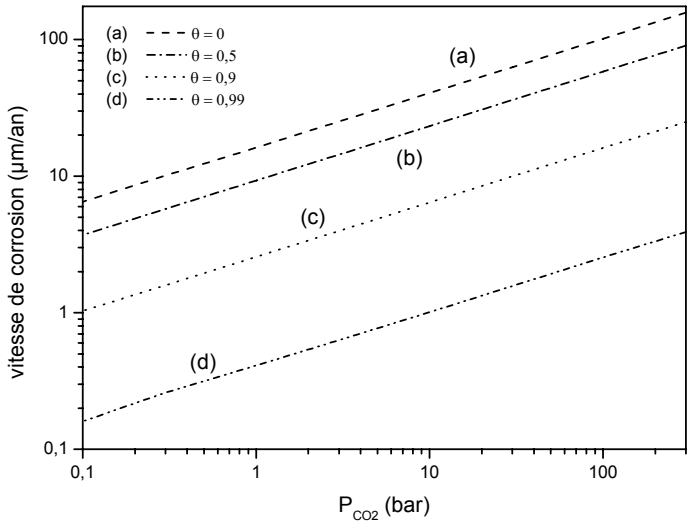


Fig. 6.17: Evolution de la vitesse de corrosion avec la pression partielle de CO_2 pour différentes valeurs de θ ; V/S = 0,03 cm ; k_{prec} calculée suivant l'expression proposée par la ref. [VanH1].

Parallèlement à ces valeurs élevées du pH (Fig. 6.16), on observe sur la figure 6.17 que les vitesses de corrosion restent relativement faibles dans toute la gamme des pressions étudiées.

Dans le cas d'une électrode bloquée à 90 % (courbe c sur la figure 6.17), la vitesse de corrosion calculée est ainsi inférieure à 10 µm / an entre 0,1 et 100 bars de CO_2.

Comme ce fut déjà rapporté plus haut, le paramètre physique k_{prec} est difficile à évaluer. Afin d'étudier la sensibilité du modèle vis-à-vis de la valeur incertaine de ce paramètre d'entrée, le pH et la vitesse de corrosion ont été calculés pour différentes valeurs de k_{prec} en fonction du rapport V/S. Des résultats représentatifs de cette étude, obtenus en considérant une pression partielle de CO_2 de 1 bar et un taux de blocage de l'électrode égal à 0,9, sont présentés sur les figures 6.18 et 6.19.

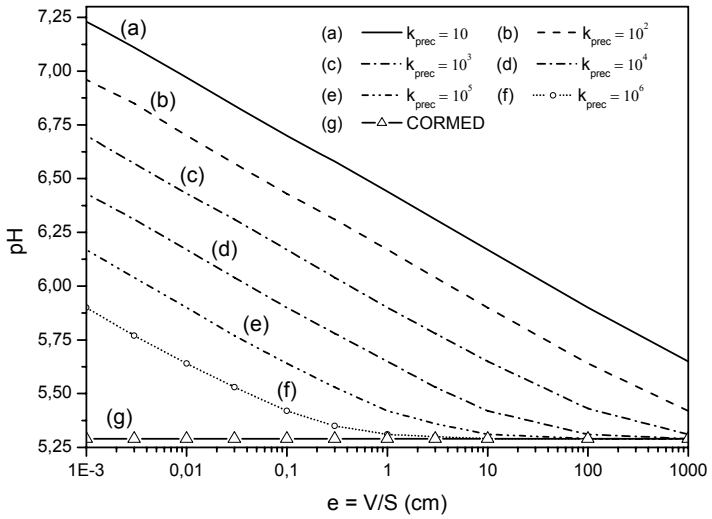


Fig. 6.18: Evolution du pH avec le rapport V/S à 20°C pour différentes valeurs de k_{prec} ; P_{CO2} = 1 bar ; θ = 0,9

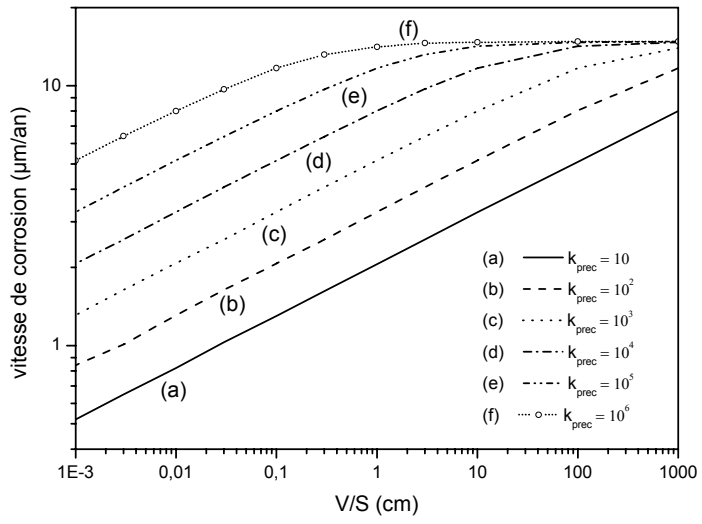


Fig. 6.19: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier avec le rapport V/S à 20°C pour différentes valeurs de k_{prec} ; P_{CO2} = 1 bar ; θ = 0,9

Nous remarquons (Fig. 6.19) que les vitesses de corrosion varient relativement peu avec la valeur du paramètre k_{prec}. Une variation maximale d'un ordre de grandeur est ainsi obtenue dans la gamme de valeurs de k_{prec} explorée ($10 \leq k_{prec} \leq 10^6$ $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$). Dans cette gamme, les vitesses de corrosion restent donc faibles (inférieures à 10 µm / an en milieu confiné) dans les conditions considérées (P_{CO2} = 1 bar ; θ = 0,9).

Le pH (Fig. 6.18) varie quant à lui assez sensiblement avec la valeur de k_{prec}. Pour un rapport V/S fixé, des écarts de pH supérieurs à 1 unité sont ainsi observés lorsque la valeur de cette constante passe de 10 à 10^6 $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$. Ce résultat démontre ainsi que l'incertitude existant sur la valeur exacte de k_{prec} peut induire une incertitude assez conséquente sur la valeur du pH estimée à l'aide du modèle. Quelle que soit la valeur adoptée pour k_{prec}, on notera cependant que le pH calculé (Fig. 6.18) demeure nettement supérieur à celui prévu par la thermodynamique. Par ailleurs, pour la valeur de référence retenue pour k_{prec} dans ce travail (cf. annexe A.5 pour la version non expurgée de ce mémoire), nous verrons plus loin (Fig. 6.20) que les pH prévus par le modèle cinétique sont en bon accord avec les pH constatés en conditions réelles.

La sensibilité du modèle aux valeurs (mieux connues que celle de k_{prec}) des constantes k_1 et k_2 (cf. Tab. 6.3) a également été étudiée au cours de ce travail. Aucune influence de ces valeurs sur les différentes quantités calculées (i_{corr}, pH, concentration en Fe(II)) n'a pu être détectée en faisant varier celles-ci sur quatre ordres de grandeur. Ceci démontre bien, en accord avec la littérature [John1, VanH1], que c'est la lenteur de la cinétique de la réaction de précipitation de la sidérite (II.V) (et donc la faible valeur de k_{prec}) qui est à l'origine des phénomènes de sursaturation (pH et concentrations en Fe(II) élevés) observés durant la corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous.

Finalement, l'analyse qualitative des résultats précédents (Figs. 6.13 à 6.19) permet d'expliquer de nombreux phénomènes, jusque là mal compris, observés durant la corrosion des aciers en milieu confiné contenant CO_2 dissous. Ainsi, les pH élevés, les faibles vitesses de corrosion ainsi que les phénomènes de sursaturation en Fe(II) fréquemment associés à de tels milieux peuvent être prévus à l'aide de l'approche cinétique proposée. Cette approche permet également d'expliquer les tendances observées empiriquement avec l'évolution du taux de confinement: lorsque le rapport V/S diminue, le pH et la concentration en Fe(II) dissous augmentent tandis que la vitesse de corrosion diminue. Ces phénomènes, exacerbés par le

confinement, ne sont finalement qu'une conséquence de la faible vitesse de précipitation de la sidérite.

Au-delà de ces aspects qualitatifs, le modèle proposé a cependant vocation à être appliqué à des fins de prédiction dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles. L'amélioration des prévisions du pH dans l'annulaire est ainsi particulièrement visée. Afin d'étudier cette possibilité, la représentativité du modèle a été évaluée. En complément de la figure 6.13, les pH prévus par le modèle ont donc été comparés (Fig. 6.20) à ceux obtenus expérimentalement dans différents cas issus des études menées par Technip à 20°C. Ces cas, au nombre de huit (cas 1 à cas 8 ; Fig. 6.20), couvrent une large gamme de pression partielle de CO_2 (0,1 à 10 bar) et de taux de confinement (0,03 à 5 $mL.cm^{-2}$). L'incertitude existant sur les pH expérimentaux reportés sur la figure 6.20 résulte à la fois de l'incertitude existant sur la mesure réalisée avec une électrode de verre et des fluctuations temporelles des pH relevés au cours de l'immersion de l'acier. Dans le cas des calculs théoriques, la valeur expérimentale du paramètre θ n'étant pas connue, les pH ont été calculés dans chacun des cas en considérant θ compris entre 0 et 0,9. A titre de comparaison, le pH thermodynamique de saturation prévu par CORMED dans chacun de ces cas est également reporté sur la figure 6.20.

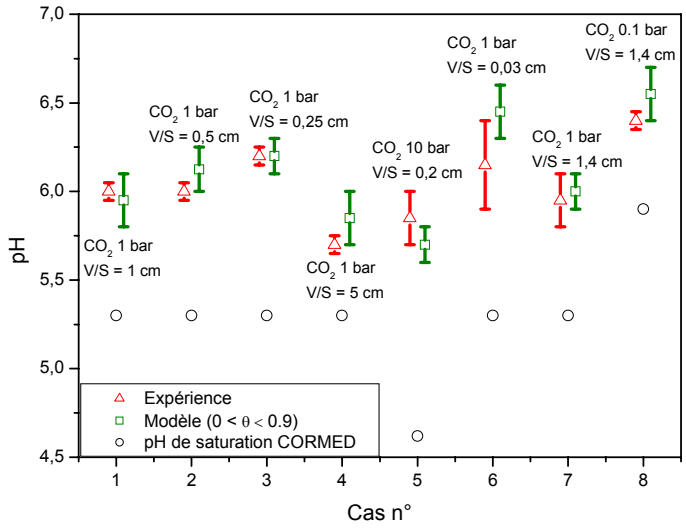


Fig. 6.20: Comparaison entre les pH expérimentaux, les pH calculés à partir du modèle cinétique et les pH de saturation prévus par CORMED pour différents cas extraits de la littérature à 20°C (P_{CO_2} comprises entre 0,1 et 10 bar, V/S compris entre 0,03 et 5 $mL.cm^{-2}$).

Une grande cohérence est obtenue entre les prévisions du modèle cinétique et les pH mesurés expérimentalement dans les différents cas rapportés sur la figure 6.20. L'expérience révèle en revanche que les prévisions thermodynamiques sous-estiment systématiquement les pH en milieu confiné. En comparaison des modèles thermodynamiques plus classiques, la figure 6.20 illustre donc bien l'amélioration apportée par le modèle cinétique développé au cours de cette thèse pour la prévision des pH en milieu confiné contenant du CO_2 dissous. Aucune procédure d'ajustement n'ayant été utilisée afin d'obtenir cet accord entre modèle et expérience, cette figure démontre également la possibilité d'utiliser le modèle proposé à des fins prédictives dans le cas de l'annulaire des conduites pétrolières flexibles. Une telle utilisation nécessitera cependant vraisemblablement une calibration et un ajustement plus précis des constantes utilisées dans le modèle (cf. annexe A.5 pour la version non expurgée de ce mémoire).

VI.2.3 Conclusion de la partie VI.2

Un modèle cinétique simple a été développé afin de décrire la situation rencontrée lors de la corrosion des aciers en milieu confiné contenant CO_2 dissous. En soulignant les limites d'utilisation des modèles thermodynamiques en milieu confiné, ce modèle explique qualitativement les phénomènes de sursaturation couramment observés dans ce type de milieu. Il permet également de mettre en évidence les liens théoriques qui unissent le pH, la vitesse de corrosion et le rapport V/S en milieu confiné. En bon accord avec l'expérience, les prévisions de ce modèle sont susceptibles de s'appliquer dans un futur proche au cas rencontrés dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles.

D'un principe très général, ce modèle pourra également être adapté à la description d'autres situations de corrosion en milieu confiné. Dans le contexte pétrolier et gazier dans lequel s'inscrit cette étude, ce modèle sera par exemple amené à évoluer très prochainement afin de permettre la prise en compte d'une éventuelle présence de H_2S dans la phase gazeuse en contact de l'électrolyte confinée.

VI.3 Conclusion de la partie VI

La réaction de réduction du proton a été étudiée en solution désaérée contenant CO_2 dissous. Cette étude a mis en évidence, en accord avec la littérature, l'existence d'une contribution du CO_2 dissous dans cette réaction. Cette contribution, limitée par une étape de nature chimique, a pour effet d'augmenter le courant cathodique en comparaison de celui mesuré dans une solution d'acide fort de même pH. Elle est attribuée à l'effet tampon induit par la présence de CO_2 dissous. Cet effet a été modélisé et les résultats obtenus permettent d'expliquer quantitativement le comportement cathodique observé sur une électrode à disque tournant en acier. Les mesures de pH interfacial réalisées lors de la polarisation cathodique d'une grille d'or confirment la prédominance de cet effet sur l'hypothétique déroulement de réactions cathodiques supplémentaires impliquant une déprotonation directe d'espèces carbonées à l'électrode.

Suite à cette étude préalable, un modèle cinétique plus global, prenant en compte comme unique réaction cathodique la réaction de réduction des protons, a été développé afin de décrire les phénomènes de corrosion observés en milieu confiné contenant CO_2 dissous. Ce modèle permet, contrairement aux modèles thermodynamiques, d'expliquer la dépendance empirique des concentrations des espèces dissoutes au taux de confinement dans ce type de milieu. Il prévoit également les pH élevés, les vitesses de corrosion faibles et les facteurs de sursaturation importants observés en milieu confiné en comparaison de ceux relevés en plein bain. Il est également en bon accord quantitatif avec l'expérience. Par rapport aux prévisions actuellement fournies par les modèles classiques qui ne tiennent pas compte du confinement, celles fournies par ce modèle permettent une description plus réaliste des caractéristiques physico-chimiques des milieux confinés contenant du CO_2 dissous. Ce modèle pourra ainsi s'appliquer à la prévision de ces caractéristiques dans le cas concret de l'annulaire des conduites pétrolières flexibles.

Conclusion générale et perspectives

La corrosion d'un acier faiblement allié a été étudiée en milieu confiné contenant du CO_2 dissous.

Pour rendre possible une telle étude, un dispositif expérimental adapté a tout d'abord été développé puis validé. Cette cellule à couche mince cylindrique, comportant un système d'apport de gaz, permet de simuler le cas d'une électrode recouverte d'un film mince de liquide exposée à une atmosphère gazeuse. Une méthode appelée « méthode des courbes d'approche multiples », basée sur des mesures d'impédance à hautes fréquences (mesures de résistance d'électrolyte), a également été proposée afin de contrôler de façon très précise la géométrie du film de liquide recouvrant l'électrode. A l'aide de cette méthodologie expérimentale, des épaisseurs de film inférieures à 50 µm ont pu être atteintes avec une précision de ± 5 µm tandis que l'efficacité du système d'apport de gaz a été prouvée.

L'étude d'un système modèle (ferri-ferrocyanure de potassium, électrode de platine) a ensuite démontré que l'impédance électrochimique mesurée dans la cellule à couche mince présentait certaines spécificités. Cette impédance peut ainsi être largement influencée par des effets de distribution radiale de potentiel induits par la chute ohmique. En très basse fréquence (fréquences inférieures au millihertz), une contribution du transport radial de matière a également été identifiée pour la première fois à notre connaissance sur une électrode de grande taille (plusieurs millimètres de diamètre). La distribution radiale de potentiel existant dans la cellule a été modélisée à l'aide d'un modèle de type ligne de transmission (modèle LT). Une modélisation numérique adaptée de celle proposée précédemment par Gabrielli et coll. [Gabi2] sur microélectrode a quant à elle permis de décrire de façon très satisfaisante l'effet de transport de matière observé en très basse fréquence.

Les résultats obtenus sur le système modèle ont ensuite été appliqués au cas de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO_2 dissous. La déformation haute fréquence des diagrammes d'impédance mesurés au potentiel de corrosion de l'acier ainsi que l'augmentation du module de l'impédance immédiatement après immersion ont ainsi pu être complètement expliquée à l'aide du modèle LT. Par ailleurs, ces diagrammes d'impédance, comportant une boucle capacitive haute fréquence suivie d'une boucle inductive et d'une boucle capacitive en basse fréquence, ont été attribués sans ambiguïté à l'impédance associée à la dissolution anodique de l'acier. Bien que l'influence de la valeur de la pression partielle de CO_2 soit visible à basse fréquence, le mécanisme de corrosion de l'acier en présence de

CO_2 dissous semble globalement très similaire à celui observé en son absence en milieu acide. Ce mécanisme n'évolue pas par ailleurs de façon sensible avec le confinement de l'électrode. Ainsi, l'inhibition de la corrosion mise en évidence en milieu confiné par comparaison au plein bain, apparaît consister essentiellement en un effet de blocage de la surface active par un film de sidérite isolant. Du fait de la durée relativement courte des expériences réalisées (quelques jours), les vitesses de corrosion mesurées en milieu confiné sous 1 bar de CO_2 (de l'ordre de la centaine de µm/an), bien qu'inférieures à celles mesurées en plein bain (de l'ordre du mm/an), demeurent toutefois nettement supérieures à celles mesurées à plus long terme dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles (inférieures à 10 µm/an). Ce décalage est probablement dû à la lenteur de la cinétique de déposition de la sidérite à la surface de l'acier.

Afin de modéliser théoriquement la situation rencontrée lors de la corrosion des aciers en milieu confiné contenant du CO_2 dissous, la réduction du proton a tout d'abord été étudiée en présence de ce gaz en plein bain, en solution préalablement désaérée. Cette étude a démontré l'importance de la contribution de l'effet tampon induit par la présence de CO_2 dissous sur le courant de dégagement d'hydrogène mesuré à la surface des métaux. L'effet tampon permet en effet d'expliquer quantitativement la valeur élevée des courants cathodiques observés en présence de CO_2 dissous en comparaison de celle mesurée dans une solution d'acide fort de même pH. Cette étude a également montré que la prise en compte d'hypothétiques réactions impliquant une déprotonation directe d'espèce carbonée apparaît injustifiée en présence de CO_2 dissous.

Un modèle physico-chimique global des phénomènes intervenant durant la corrosion a également été réalisé en prenant en compte le blocage de la surface active et l'effet tampon induit par la présence de CO_2 dissous. Contrairement aux modèles thermodynamiques, ce modèle a permis d'expliquer d'un point de vue théorique la dépendance empirique des concentrations des espèces dissoutes au taux de confinement dans ce type de milieux. Il prévoit également les pH élevés, les vitesses de corrosion faibles et les facteurs de sursaturation importants observés en milieux confinés. Il est également en bon accord quantitatif avec l'expérience. En comparaison des prévisions actuellement fournies par les modèles classiques qui ne tiennent pas compte du confinement, celles fournies par ce modèle permettent donc une description plus réaliste des caractéristiques physico-chimiques des milieux confinés contenant du CO_2 dissous. Ce modèle pourra ainsi s'appliquer à la prévision de ces caractéristiques dans le cas concret de l'annulaire des conduites pétrolières flexibles.

Perspectives

Ayant apporté quelques solutions, ce travail de thèse a également mis en évidence de nouvelles pistes à explorer et soulevé de nouvelles interrogations.

Ainsi, l'étude de la nature précise du mécanisme de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous demeure un sujet d'actualité. En effet, bien que ce mécanisme semble très similaire à celui observé en milieu acide en l'absence de ce gaz dissous, ce point reste controversé. Ainsi, aucune étude complète (rôle du pH, P_{CO_2}, hydrodynamique…) de ce mécanisme n'a été réalisé à notre connaissance en plein bain à l'aide de mesure d'impédance. En particulier, l'influence de la composition de l'électrolyte sur les constantes cinétiques intervenant au niveau des boucles basses fréquences demeure inexpliquée.

Par ailleurs, du fait de la lenteur de la cinétique de dépôt de la sidérite, il est probable que l'état stationnaire n'ait pas été atteint au cours des expériences de corrosion réalisées dans le cadre de cette thèse. L'allongement des temps d'immersion des échantillons étudiés en laboratoire, à plusieurs semaines par exemple, apparaît donc comme nécessaire afin de se rapprocher des conditions réellement attendues dans les conduites pétrolières flexibles en service.

La mesure du pH en milieu confiné est également une perspective à approfondir. Bien qu'un travail important ait été consacré à la mise en place de ce type de mesure, nos tentatives se sont heurtées pour l'instant à la difficulté de trouver un capteur de pH adapté à nos conditions expérimentales.

Par ailleurs, le travail réalisé dans le cadre de cette thèse a concerné la corrosion d'un acier faiblement allié immergé dans une solution contenant uniquement du CO_2 à 20°C. L'étude de l'influence de la température sur les phénomènes de corrosion, la caractérisation des dépôts de corrosion ainsi que l'influence de paramètres métallurgiques de l'acier (composition, microstructure) sur les propriétés protectrices des dépôts formés constituent autant de perspectives pour la poursuite de l'étude engagée. La présence possible d'H_2S en solution devra de plus être considérée à l'avenir.

De plus, seule une solution de K_2SO_4 10^{-2} M a été utilisée expérimentalement tandis que théoriquement le cas d'une eau de condensation a été considéré. Il serait donc intéressant d'évaluer dans le futur l'influence de la composition ionique de la solution utilisée sur les phénomènes de corrosion. En particulier, pour l'application à la prévision des conditions

rencontrées dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles, l'étude du cas d'une solution constituée d'eau de mer constitue un intérêt pratique évident.

Enfin, plus largement, l'application de la méthodologie expérimentale développée au cours de cette thèse à d'autres situations de corrosion en milieu confiné telles que celles rencontrées sous des revêtements polymère décollés ou au voisinage des tiges métalliques contenues dans les bétons armés pourra être envisagée à l'avenir.

A.1. Influence de la présence de traces d'H_2S sur les phénomènes de corrosion uniforme en présence de CO_2 dissous

Le caractère corrosif des solutions aqueuses contenant de l'H_2S dissous est bien connu de l'industrie pétrolière. Cependant, si les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène et de corrosion sous contrainte induits par la présence d'H_2S ont été largement étudiés [Azev1, Huan1, Carn1], l'influence de la présence de traces d'H_2S (quelques centaines de ppm d'H_2S au maximum en phase gazeuse) sur la corrosion uniforme des aciers en solutions aqueuses contenant CO_2 dissous est en revanche très peu traitée dans la littérature. Les quelques études disponibles sur le sujet démontrent néanmoins que ces traces peuvent affecter significativement les cinétiques de corrosion observées.

Faute de temps, l'influence de la présence de traces d'H_2S dissous sur la corrosion uniforme des aciers en présence de CO_2 dissous n'a finalement pas été abordée expérimentalement dans le cadre de ce travail de thèse. Afin de faciliter la compréhension globale de la problématique rencontrée dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles, il nous semble néanmoins utile de rappeler succinctement la bibliographie relative à ce sujet.

Dans la présente partie, nous décrirons donc tout d'abord les équilibres thermodynamiques intervenant dans les solutions contenant de l'H_2S. Ensuite, nous passerons en revue la littérature, peu conséquente, relative à l'influence de faibles concentrations d'H_2S sur les phénomènes de corrosion uniforme en présence de CO_2. Enfin, en complément de la partie II.1.2, nous exposerons de façon simplifiée le principe du calcul du pH thermodynamique dans les solutions corrosives contenant CO_2 et H_2S.

Les études relatives à la corrosion des aciers en présence de fortes concentrations d'H_2S sortent du cadre de notre problématique et ne seront donc pas traitées dans la présente partie.

A.1.1 Equilibres physico-chimiques dans les solutions corrosives contenant H_2S

Cette partie a pour objectif de fournir une description thermodynamique simple des différents processus physico-chimiques qui font intervenir H_2S dans une solution aqueuse corrosive. Dans ce but, une démarche analogue à celle développée dans le chapitre II.1 (dans le cas d'une eau initialement pure saturée en CO_2) est adoptée. Ainsi, nous considérons des solutions corrosives:

- formées d'une eau désaérée initialement pure contenant de l'H_2S dissous (a') ;

- contenant des ions Fe(II) produits par la corrosion d'un acier assimilé à du fer pur (b'). On supposera par ailleurs, sauf mention contraire, les solutions corrosives initialement exemptes d'ions Fe(II). En première approche, la dissolution de l'acier sera donc considérée comme la seule source possible d'ions Fe(II) en solution.
- dans un état proche de l'idéalité de sorte que les activités et les concentrations des espèces dissoutes puissent être confondues (c').

En supposant également temporairement l'absence de CO_2 dissous dans ces solutions, nous considèrerons que l'hydrogène sulfuré dissous ($H_2S_{(diss)}$), les ions hydrogénosulfure (HS^-) , les ions sulfure (S^{2-}), les ions ferreux (Fe^{2+}), les protons (H^+) et les ions hydroxyde (OH^-) sont les seules espèces qu'elles contiennent. L'ensemble des processus non électrochimiques intervenant au sein de telles solutions est résumé brièvement ci-dessous.

Dissolution de l'H_2S

Le gaz au contact de la solution se dissout selon

$$H_2S_{(g)} \Leftrightarrow H_2S_{(diss)} \qquad \text{(A.I)}$$

Dans le cadre de l'hypothèse (c'), la concentration en H_2S dissous selon (A.I) peut s'exprimer simplement selon la loi de Henry (A.1) :

$$c_{H_2S_{(diss)}} = H_{H_2S} \cdot P_{H_2S} \qquad \text{(A.1)}$$

avec H_{H_2S} ($mol.cm^{-3}.bar^{-1}$) la constante de Henry du H_2S, $c_{H_2S_{(diss)}}$ ($mol.cm^{-3}$) la concentration en H_2S dissous et P_{H_2S} (bar) la pression partielle de H_2S dans la phase gaz .

La constante de Henry H_{H_2S} relative à l'équilibre de dissolution de H_2S est de l'ordre de 100 $mmol.L^{-1}.bar^{-1}$ à température ambiante [Caro1]. La valeur de cette constante est donc environ trois fois supérieure à celle relative à l'équilibre de dissolution du CO_2 (réaction (II.1) ; cf. partie II.1.1).

Dissociations acides de l'H_2S

L'H_2S dissous est un diacide faible. Il peut se dissocier successivement suivant

$$H_2S_{(diss)} \Leftrightarrow HS^- + H^+ \qquad \text{(A.II)}$$

puis

$$HS^- \Leftrightarrow S^{2-} + H^+ \qquad \text{(A.III)}$$

Les constantes d'équilibres K'_{a_1} et K'_{a_2} (mol.cm^{-3}) associées aux réactions (A.II) et (A.III) s'expriment respectivement selon

$$K'a_1 = \frac{c_{HS^-} \cdot c_{H^+}}{c_{H_2S_{(diss)}}} \qquad \text{(A.2)}$$

$$K'a_2 = \frac{c_{S^{2-}} \cdot c_{H^+}}{c_{HS^-}} \qquad \text{(A.3)}$$

avec c_{HS^-} et $c_{S^{2-}}$ (mol.cm^{-3}) les concentrations respectives des ions hydrosulfures et des ions sulfures dissous dans la solution.

La valeur de la constante d'acidité pK'_{a1} $(-\log(K'_{a_1}))$ rapportée dans la littérature est relativement consensuelle. Elle est de 7 environ à température ambiante [Robe1, Sule1]. L'hydrogène sulfuré est donc un acide plus faible que le CO_2 dissous ($pK'_{a1} > pK_{a1}$; voir partie II.1).

La valeur rapportée pour pK'_{a2} $(-\log(K'_{a_2}))$ est plus variable selon les auteurs : celle-ci est de 15,19 selon Roberts et Tremaine [Robe1] tandis qu'elle est de 11,96 d'après Morris et coll. [Morr1, CRC1]. Quoiqu'il en soit, il apparaît cependant que la réaction (A.III) pourra être négligée en présence d'H_2S dissous (pH acide) du fait de la différence notable qui existe entre les valeurs de pK'_{a1} et pK'_{a2}.

H_2S étant plus soluble mais moins acide que CO_2, on pourra finalement retenir que le pH d'une solution saturée en H_2S est très similaire à celui qui serait obtenu en saturant cette même solution avec CO_2 (voir la partie A.1.3 pour le principe des calculs du pH thermodynamique).

Précipitation de sulfure de fer, produits de corrosion en présence d'H_2S

Alors qu'il n'existe qu'un seul carbonate de fer (la sidérite $FeCO_3$), il existe une grande variété de sulfures de fer [Marc1, Poin1]. D'après Marchal [Marc1], cette diversité peut être résumée à l'aide du tableau suivant (Tab. A.1).

Noms	Formules	Structures
Mackinawite*	$FeS_{(1-x)}$****	Tétragonal
FeS cubique**	FeS	Cubique
Troïlite	FeS	Hexagonal
Pyrrhotite	$Fe_{(1-x)}S$	Hexagonal/monoclinique
Greigite***	Fe_3S_4	Cubique
Smythite	Fe_3S_4	Hexagonal
Sulfure ferrique	Fe_2S_3	
Marcassite	FeS_2	Orthorhombique
Pyrite	FeS_2	Cubique

Tab. A.1 : Formes cristallines de sulfure de fer d'après [Marc1]

* autres noms : kansite, hydrotroïlite, ** forme non naturelle, *** autre nom : melnikovite
**** $0 \leq x \leq 0{,}07$ selon Mullet et coll. [65].

Selon Nesic et coll. [Nesi16], en présence de CO_2 et de H_2S, la nature des produits de corrosion qui se forment à la surface des aciers dépend essentiellement de la teneur en H_2S du mélange et de la température. Ces auteurs résument ainsi la situation rencontrée dans les eaux de production pétrolière à l'aide de la figure suivante (Fig. A.1).

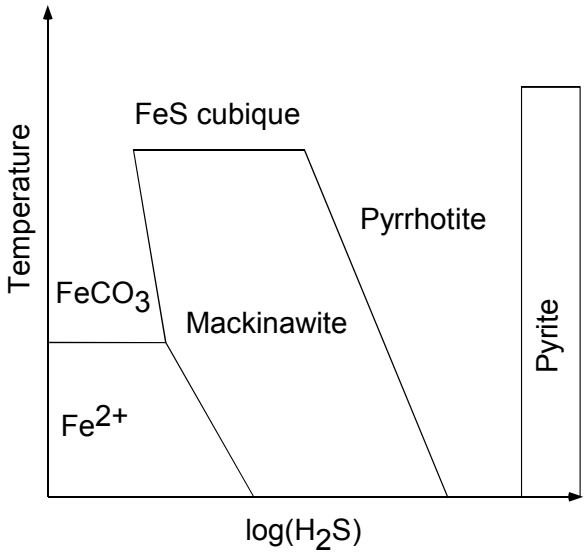


Fig. A.1 : Produits de corrosion des aciers formés dans les eaux de production pétrolière d'après Nesic [Nesi16]

En présence de faibles quantités d'H_2S, la mackinawite est donc expérimentalement le produit de corrosion sulfuré qui est majoritairement observé à la surface des aciers [Poin1, Morr1, Nesi13,14,16-18]. Seule cette variété de sulfure sera par conséquent considérée dans la suite de cette partie.

La mackinawite n'est pas un composé stoechiométrique (cf. Tab. A.1). Cependant, pour simplifier la description des phénomènes, elle est généralement considérée formellement comme tel et notée FeS. En adoptant cette approche, la réaction de précipitation de la mackinawite peut s'écrire selon

$$Fe^{2+} + HS^- \Leftrightarrow FeS + H^+ \qquad \text{(A.IV)}$$

La constante de solubilité K'_s (mol.cm^{-3}) associée à cette réaction s'exprime selon

$$K's = \frac{c_{HS^-} \cdot c_{Fe^{2+}}}{c_{H^+}} \qquad \text{(A.4)}$$

avec $c_{Fe^{2+}}$ (mol.cm^{-3}) la concentration des ions ferreux dans la solution.

La valeur de la constante *pK's* ($-log(K'_s)$) est de 3 environ à température ambiante [Davi2, Wolt1]. La valeur de constante varie bien évidemment, tout comme celles de pK'_{a_1} et pK'_{a_2}, avec la température de la solution [Benn1].

A.1.2 Cinétiques de corrosion en solution aqueuse contenant CO_2 / H_2S

Tout comme CO_2, H_2S est un gaz acide. Par conséquent, en présence de ce gaz dissous, les mécanismes classiques de corrosion des aciers en milieu acide sont susceptibles de s'appliquer (cf. II.2.1.a et II.2.2.a). Cependant, de façon analogue à ce qui est observé en présence de CO_2 dissous (cf. II.2.1.b), il est fréquemment rapporté que le courant cathodique mesuré en présence d'H_2S dissous est supérieur à celui mesuré à pH égal en son absence [Morr1]. De nombreux auteurs [Shoe1, Morr1, Nesi16] considèrent ainsi que H_2S peut réagir directement cathodiquement à une électrode d'acier selon

$$Fe + 2H_2S + 2e^- \rightarrow FeS + H_2 + 2HS^- \qquad \text{(A.V)}$$

Certains auteurs considèrent également qu'H_2S intervient dans le processus de dissolution anodique du fer [Shoe1, Nesi16, Marc1]. D'après Marchal [Marc1], H_2S aurait ainsi un rôle catalytique qui pourrait s'exprimer selon

$$Fe + H_2S \rightarrow FeSH_{ads}^- + H^+ \qquad \text{(A.VI)}$$

$$FeSH_{ads}^- \rightarrow FeSH_{ads} + e^- \qquad \text{(A.VII)}$$

$$FeSH_{ads} \rightarrow FeSH_{ads}^+ + e^- \qquad \text{(A.VIII)}$$

$$FeSH_{ads} + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S \qquad \text{(A.IX)}$$

En fait, au-delà des aspects purement cinétiques et encore très mal connus développés plus haut, de nombreux auteurs considèrent que c'est la nature des films de corrosion présents à la surface des aciers qui détermine essentiellement les vitesses de corrosion de ces derniers en

milieu CO_2 / H_2S. Ainsi, pour de faibles teneurs en H_2S, il est très fréquemment admis que la formation de films de mackinawite peut inhiber ces vitesses [Matt5, Nesi16, 14, 18]. Cet effet d'inhibition est généralement attribué à un blocage de la surface active de l'acier et à un ralentissement du transport de matière au voisinage de cette dernière [Nesi18]. Il a été constaté par Nesic et coll. pour des concentrations en H_2S comprises entre 4 et 500 ppm [Nesi16, 14, 18]. Accentué aux très faibles concentrations en H_2S, cet effet peut diminuer, dans certains cas, les vitesses de corrosion de deux ordres de grandeur [Nesi16].

Par contre, pour un mélange contenant 0,1 bar d'H_2S et 0,9 bar de CO_2, un effet d'accélération des vitesses de corrosion a été observé par Taravel-Condat et coll. en milieu confiné [Tara1]. Dans ce cas, des vitesses de corrosion de l'ordre de 25 µm/an, soit environ deux fois supérieures à celles obtenues en l'absence d'H_2S, ont ainsi été mesurées dans l'annulaire d'une conduite pétrolière flexible, à 20 °C.

Bien que l'influence de la présence de trace d'H_2S n'ait pas été réellement étudiée au cours de cette thèse, nous retiendrons ainsi de l'analyse bibliographique précédente que la présence de telles traces semble susceptible d'affecter significativement les vitesses de corrosion uniforme des aciers en présence de CO_2 dissous. Dans le futur, les résultats apportés dans les chapitre V et VI de ce manuscrit pourront donc être reconsidérés selon cette perspective dans le cas des mélanges gazeux contenant CO_2 et H_2S.

A.1.3 Calcul du pH thermodynamique dans les solutions corrosives contenant CO_2 et H_2S

L'objectif de cette partie, complémentaire de la partie II.1.2, est de rappeler la démarche permettant de calculer le pH thermodynamique des solutions contenant CO_2 et H_2S.

En considérant toujours le cas d'une eau initialement pure (eau de condensation), les équilibres à prendre en compte pour la réalisation d'un tel calcul correspondent à ceux déjà pris en compte en présence de CO_2 pur (réactions (II.I) à (II.V)) auxquels s'ajoutent ceux relatifs à la présence de H_2S (relations (A.I) à (A.IV)). Cependant, dans le présent paragraphe, nous considèrerons uniquement le cas de solutions acides qui correspond aux cas de la plupart des solutions rencontrées dans les environnements pétroliers. Ainsi, les concentrations en ions OH^-, CO_3^{2-} et S^{2-} seront négligées (cf. II.1.2 et A.1.1). On supposera par ailleurs les ions Fe(II) contenus dans les solutions corrosives uniquement issus de la dissolution de l'acier.

Dans le cadre de ces hypothèses, nous traiterons successivement le cas d'une solution contenant H_2S uniquement et le cas d'une solution contenant à la fois CO_2 et H_2S.

A.1.3.a pH thermodynamique dans les solutions corrosives contenant H_2S uniquement

Cas d'une solution non saturée contenant H_2S mais exempte de CO_2, présentant une concentration en Fe^{2+} négligeable

Dans ce cas, l'électroneutralité de la solution impose

$$c_{H^+} = c_{HS^-} \tag{A.5}$$

Par ailleurs, en utilisant les relations (A.1) et (A.2), la concentration des ions hydrogénosulfure peut s'exprimer en fonction de la concentration en protons et de la pression partielle de H_2S selon

$$c_{HS^-} = \frac{K'_{a_1} \cdot c_{H_2S_{(diss)}}}{c_{H^+}} = \frac{K'_{a_1} \cdot H_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{c_{H^+}} = \frac{K'}{c_{H^+}} \tag{A.6}$$

En posant $K' = K'_{a_1} \cdot H_{H_2S} \cdot P_{H_2S}$ ($mol^2.cm^{-6}$)

En utilisant (A.6), l'équation d'électroneutralité (A.5) peut s'écrire suivant

$$c^2_{H^+} = K' \tag{A.7}$$

Dans ce type de solution, le pH peut donc s'exprimer finalement (à partir de A.7) selon

$$pH = \frac{1}{2} pK' \tag{A.8}$$

Cas d'une solution saturée en Fe^{2+} exempte de CO_2 / précipitation de la mackinawite

Dans ce cas, la présence d'ions Fe^{2+} en solution doit bien entendue être prise en compte. La relation d'électroneutralité s'exprime selon (A.9) et la relation (A.6) continue de s'appliquer.

$$c_{H^+} + 2c_{Fe^{2+}} = c_{HS^-} \tag{A.9}$$

A partir des relations (A.4) et (A.6), la concentration des ions Fe^{2+} s'exprime en fonction de la concentration en protons et de la pression partielle de H_2S selon

$$c_{Fe^{2+}} = \frac{K'_s \cdot c_{H^+}}{c_{HS^-}} = \frac{K'_s \cdot c_{H^+}{}^2}{K'} \tag{A.10}$$

A partir de (A.6) et (A.10), l'équation (A.9) se réécrit selon

$$c_{H^+} + 2\frac{K'_s \cdot c_{H^+}{}^2}{K'} = \frac{K'}{c_{H^+}} \tag{A.11}$$

Ou encore

$$K' \cdot c_{H^+}{}^2 + 2K'_s \cdot c_{H^+}{}^3 = K'^2 \tag{A.12}$$

Le pH de la solution est alors obtenu en fonction de la pression partielle de H_2S par résolution de l'équation (A.12). La valeur de ce pH est supérieure à celle calculée en l'absence de précipitation à l'aide de l'équation (A.8). A titre d'exemple, selon le logiciel CORMED, dans le cas d'une eau de condensation exposée à 1 bar de H_2S, le pH d'une solution non saturée (Eq. (A.8)) est égal à 4 à 20° C tandis que celui d'une solution saturée (Eq. (A.12)) est égal à 4,41 dans les mêmes conditions. Cet exemple illustre bien le fait que le pH d'équilibre des solutions saturées en Mackinawite est généralement bien inférieur à celui des solutions saturées en Sidérite. Sous 1 bar de CO_2, le pH de saturation en sidérite d'une eau de condensation est en effet de 5,3 d'après CORMED (cf. partie II.1).

Cas d'une solution non saturée Fe^{2+}, exempte de CO_2 et présentant une concentration en Fe^{2+} non négligeable

Dans ce cas, les relations (A.6) et (A.9) continuent de s'appliquer. A partir de ces deux relations, on obtient alors l'équation (A.13) qui permet de calculer le pH en fonction de la concentration en Fe(II) dissous et la pression partielle de H_2S dans ce type de solution.

$$c_{H^+}{}^2 + 2c_{Fe^{2+}} \cdot c_{H^+} = K' \tag{A.13}$$

D'un point de vue qualitatif, on retiendra que le pH obtenu dans ce cas a une valeur comprise entre le pH d'une solution non saturée exempte de Fe^{2+} et le pH plus élevé d'une solution saturée en mackinawite. La valeur du pH de ce type de solution augmente par ailleurs avec la concentration en Fe^{2+} de la solution. A titre d'exemple, à 20°C, en considérant P_{H_2S} = 1 bar, pK'_{a_1} =7,05 et H_{H_2S} = 111,4 mmol.L^{-1}.bar^{-1}, on calcule des pH égaux respectivement à 4,21 et 4,38 pour des concentrations en Fe(II) de 5×10^{-5} et 10^{-4} mol.L^{-1}.

A.1.3.b pH thermodynamique dans les solutions corrosives contenant CO_2 et H_2S

La présence simultanée de CO_2 et H_2S en solution constitue la situation la plus générale qui puisse être rencontrée dans le cadre des hypothèses définies en introduction de la partie A.1.3. Cette situation est traitée dans la présente partie.

Cas d'une solution non saturée contenant CO_2 et H_2S, présentant une concentration en Fe^{2+} négligeable

Dans ce cas, la relation d'électroneutralité de la solution s'écrit alors

$$c_{H^+} = c_{HCO_3^-} + c_{HS^-} \qquad \text{(II.14)}$$

En utilisant les relations (II.9) et (A.16), la relation (A.14) peut se réécrire selon

$$c_{H^+}{}^2 = K_{a_1} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2} + K' \qquad \text{(II.15)}$$

Le pH de la solution corrosive est alors obtenu ici en fonction de la pression partielle de H_2S et de CO_2 par résolution de l'équation (A.15).

Cas d'une solution non saturée contenant CO_2 et H_2S, présentant une concentration en Fe^{2+} non négligeable

L'équation d'électroneutralité s'écrit alors selon (A.16).

$$c_{H^+} + 2Fe^{2+} = c_{HCO_3^-} + c_{HS^-} \qquad \text{(A.16)}$$

A l'aide des relations (II.9) et (A.16), la relation (A.16) peut s'exprimer de manière alternative selon

$$c_{H^+}{}^2 + 2c_{H^+} \cdot c_{Fe^{2+}} = K_{a_1} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2} + K' \qquad \text{(A.17)}$$

Cette équation (A.17) constitue alors l'équation à résoudre pour calculer le pH dans ce type de solution en fonction de la concentration en Fe(II) et des pressions partielles de H_2S et de CO_2.

Cas d'une solution saturée contenant CO_2 et H_2S

Le problème est dans ce cas de déterminer quel solide précipite. En effet, lorsque l'équilibre de précipitation du plus stable des deux précipités est atteint en solution, l'état du système est alors fixé par les relations d'équilibres de sorte que le second solide potentiellement précipitable ne sera pas formé. Pour déterminer cet état d'équilibre, on fera successivement l'hypothèse que c'est la mackinawite qui précipite puis l'hypothèse que c'est la sidérite qui est formée. Le solide le plus stable sera celui qui précipite au pH le plus faible.
Dans les deux cas (précipitation de la sidérite ou précipitation de la mackinawite), la relation d'électroneutralité s'écrit

$$2 \cdot c_{Fe^{2+}} + c_{H^+} = c_{HCO_3^-} + c_{HS^-} \qquad \text{(A.18)}$$

• Supposons que la sidérite précipite. Les relations (II.9) et (II.16) s'appliquent alors (cf. partie II.1). Du fait de la présence de H_2S, la relation (A.16) s'applique également. A l'aide de ces trois relations ((II.9) (II.16) et (A.16)), l'équation (A.19) est obtenue a partir de (II.48).

$$2 \cdot \frac{K_s \cdot c_{H^+}{}^3}{K} + c_{H^+}{}^2 = K_{a_1} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2} + K' \qquad \text{(A.19)}$$

• En supposant que c'est la mackinawite qui précipite, on a alors les relations (II.9) (A.14) et (A.16) qui s'appliquent. Dans ces conditions, la relation d'électroneutralité (A.19) peut se réécrire selon (A.20).

$$2 \cdot \frac{K'_s \cdot c_{H^+}{}^3}{K'} + c_{H^+}{}^2 = K_{a_1} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2} + K' \qquad \text{(II.20)}$$

Le pH de la solution est alors égal au minimum des pH calculés à l'aide respectivement des équations (A.19) et (A.20). Si ce pH correspond à celui calculé à partir de l'équation (A.19), le solide thermodynamiquement stable est la sidérite. Dans le cas contraire, il s'agit de la mackinawite.

En pratique, la précipitation de sidérite en présence d'H_2S ne sera possible que pour de très faibles pressions partielles d'H_2S. L'approche thermodynamique développée ci-dessus possède donc ses limites puisque qu'expérimentalement l'observation de dépôt mixte $FeCO_3$-FeS est tout a fait possible [Nesi13]. Ceci s'explique bien évidemment par le fait qu'en réalité les vitesses des réactions de précipitations sont limitées cinétiquement.

Par ailleurs, on notera que l'ensemble des calculs rapportés dans cette partie a été réalisé en supposant tous les ions Fe^{2+} présents en solution issus de la dissolution anodique de l'acier. Dans des solutions corrosives contenant des ions ferreux non issus de cette dissolution anodique, un traitement plus général et différent de celui développé précédemment (Eqs. (A.9) à (A.20)) devra être adopté [Boni1]. Dans de telles solutions, les pH calculés sont inférieurs à ceux obtenus pour la même concentration en Fe(II) dissous lorsque la totalité des ions Fe(II) présents en solution a été produite par la corrosion de l'acier.

A.1.4 Conclusion de la partie A.1

Il est apparu dans cette partie que la présence d'H_2S dissous est susceptible de modifier largement les cinétiques de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous. Cet effet tient à une modification des cinétiques des réactions électrochimiques (anodiques et cathodiques) intervenant lors de la corrosion selon certains auteurs. Pour de faibles concentrations d'H_2S (inférieures à 500 ppm), il semble cependant largement admis que le développement de dépôts de mackinawite protecteurs contrôle les vitesses de corrosion des aciers. Dans certains cas, ces dépôts semblent pouvoir diminuer de deux ordres de grandeur ces vitesses. Pour des concentrations en H_2S plus élevées, une augmentation des vitesses de corrosion semble au contraire être observée dans les solutions contenant CO_2 et H_2S [Tara1].

Par ailleurs, le calcul du pH thermodynamique dans les solutions contenant CO_2 et H_2S a été rappelé. Il convient cependant de garder à l'esprit que les réactions de précipitation des dépôts de corrosion sont généralement sous contrôle cinétique. Ainsi, le pH de saturation thermodynamique apparaît dans de nombreux cas (tels que dans celui des milieux confinés) comme un pH purement théorique qui n'est pas observé en pratique [Tar1-2, Desa1].

A.2. Composition de l'acier inoxydable AISI 316 L

éléments	C	Mn	Si	P	S	N	Cr	Mo	Fe
AISI 316L	0,03 max	2 max	1 max	0,045 max	0,03 max	10,5-13	16-18	2-2,5	complément

A.3 Développement de capteur pH à base d'oxyde d'Iridium

Dans le cadre de l'étude de la corrosion des aciers faiblement alliés en milieu confiné, la mise en œuvre d'un capteur de pH possède un intérêt évident. En effet, les phénomènes de corrosion sont très sensibles au pH et sont également susceptibles de faire évoluer celui-ci. Le suivi du pH durant les expériences de corrosion sous confinement apparaît donc comme un élément important pour la compréhension des phénomènes se déroulant dans ces conditions particulières.

La sensibilité au pH des couches d'oxydes d'Iridium (IrOx) a été mis en évidence par de nombreux auteurs [Ardi1, Burk1]. Même si la nature complexe de ces couches rend l'interprétation des phénomènes difficile, différents mécanismes expliquant la variation du potentiel libre de l'IrOx avec le pH ont été proposés à ce jour [Ardi1, Burk1, Mozo1, Conw1]. D'un point de vue pratique, la possibilité de réaliser des micro-capteurs de pH à base d'IrOx est également reportée dans la littérature [Marz1, Wipf1]. Dans la perspective d'une intégration dans la cellule à couche mince, un micro-capteur de pH de ce type a été développé. Peu encombrant, ce type de capteur présente en effet comme grand avantage une solidité bien supérieure à celle des micro-électrodes de verre commerciales. Les résultats relatifs au développement, lors de ce travail de thèse, de ces capteurs sont l'objet de la présente partie.

A.3.1. Protocole de fabrication des capteurs

Parmi les très nombreuses voies de synthèse de couche d'oxyde d'iridium décrites dans la littérature [Peti1, Mail1, Kreid1, Kahk1, Wang1], la méthode d'électrodéposition anodique proposée initialement par Yamanaka [Yama1] a été retenue. A l'aide de cette méthode, des dépôts d'IrOx ont été réalisés sur des microélectrodes de platine fabriquées au laboratoire. Le protocole complet de fabrication des capteurs est décrit ci-dessous.

Préparation du substrat : fabrication de micro-électrodes de Pt

Un capillaire de verre (diamètre extérieur 2 mm, longueur 7,5 cm) est prélevé à l'extrémité d'une pipette pasteur. A l'aide d'un bec Bunsen, un fil de Pt (diamètre 100 µm, longueur de 1 cm environ) est ensuite scellé à l'extrémité du capillaire. Ce dernier est alors partiellement rempli par un alliage liquide conducteur In-Ga. Un fil de cuivre étamé qui sert de contact vers le circuit extérieur (diamètre 1 mm, longueur 9 cm) est ensuite introduit dans le capillaire.

L'étanchéité de l'électrode est assurée à l'aide de colle Cyanolit qui est ensuite séchée à l'air durant 24 h à température ambiante. Avant utilisation, l'électrode est polie successivement à l'aide de papiers abrasifs 2400 et 4000, puis nettoyée aux ultrasons durant 15 min dans un bain d'eau distillée.

Préparation de la solution de dépôt

Les solutions de dépôt ont été préparées suivant le protocole décrit par Marzouk et coll. [Marz1]. La méthode consiste tout d'abord à dissoudre 0,075g de tetrachlorure d'iridium (Aldrich) dans 50 mL d'eau bi-distillée. Cette solution est alors mise sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté durant trente minutes. 0,5 mL H_2O_2 30% (Merck) sont alors introduits dans la solution. Après dix minutes d'agitation supplémentaires, on ajoute 0,25 g d'acide oxalique (Carlo Erba) dans la solution. Au terme de cette opération, la solution est encore maintenue sous agitation durant dix minutes. Le pH de la solution est enfin ajusté à 10,5 par des ajouts successifs de K_2CO_3 (Aldrich). Après préparation, la solution est laissée durant une semaine à température ambiante dans une fiole pour stabilisation.

Dépôts d'IrOx sur les microélectrodes de Pt

Plusieurs techniques de dépôts d'IrOx sur platine ont été testées. La méthode qui s'est révélée la plus efficace à ce jour consiste à appliquer un potentiel anodique de 0,6 V/ECS à la micro-électrode de platine immergée dans la solution de dépôt. Le dépôt est interrompu lorsqu'une charge de 0,5 C/cm² a traversé l'interface. Après dépôt, l'électrode est rincée à l'eau bidistillée puis séchée à l'aide d'un flux d'azote.

Application d'un film de Nafion

Dans certains cas, un film de Nafion a été appliqué à la surface des électrodes après l'opération de dépôt. Ce film est obtenu en immergeant durant 5 secondes les électrodes dans une suspension commerciale de Nafion (5 % en masse Aldrich). Cette opération est suivie d'un séchage à l'air des électrodes durant une heure.

A.3.2. Caractérisation des dépôts d'IrOx

Afin de vérifier l'efficacité du protocole de dépôt, les électrodes ont été caractérisées électrochimiquement avant et après l'opération de dépôt d'IrOx. Cette caractérisation s'effectue au moyen d'un cyclage voltampérométrique dans de l'acide sulfurique 0,5 M.
Un exemple typique des résultats obtenus est présenté sur la figure A.2.

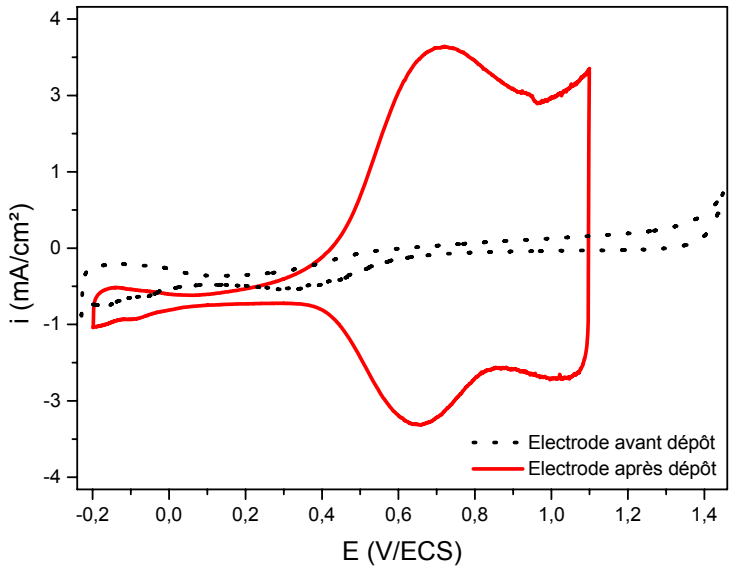


Fig. A.2 : Réponse voltampérométrique d'une électrode de Pt avant et après dépôt d'IrOx dans H_2SO_4 0,5 M ; Vb = 100 mV/s

Avant le dépôt, le voltampérogramme de l'électrode de platine présente l'allure caractéristique de ce matériau en milieu acide. Suite à l'opération de dépôt, on constate en revanche que le comportement électrochimique de l'électrode est fortement modifié. Ainsi, un large pic présentant un caractère légèrement irréversible apparaît aux environs de 0,7 V/ECS lors du cyclage effectué après le dépôt. De plus, l'électrode déposée présente un caractère capacitif extrêmement marqué. Cette réponse voltampérométrique observée après le dépôt (trait plein) correspond tout à fait à celle classiquement obtenue sur IrOx [Bau1, Marz1]. Ces résultats indiquent donc que la méthode de dépôt employée entraîne bien la croissance d'un film d'oxydes d'iridium à la surface de l'électrode de platine. La présence de ce film superficiel a par ailleurs été confirmée par des analyses EDX et Raman réalisées au laboratoire.

A.3.3. Test des capteurs réalisés

Procédure de test

Afin de tester la sensibilité au pH des capteurs réalisés, le potentiel libre des capteurs est suivi au cours du temps dans une solution dont le pH est modifié par des ajouts successifs de faibles quantités de potasse ou d'acide nitrique. Durant toute la durée de l'expérience, le pH de la solution est suivi en parallèle à l'aide d'un pH-mètre classique (Hanna Instruments HI 931401). Les tests sont conduits dans une solution thermostatée à 25°C, agitée à l'aide d'un barreau magnétique, et désaérée par un barbotage d'azote. La solution initialement présente dans la cellule avant le premier ajout de base est une solution d'acide nitrique 10^{-2} M.

Résultats obtenus

Les résultats obtenus lors du test d'un capteur que nous nommerons capteur 3 (fabriqué selon le protocole décrit partie A.3.1) sont présentés figure A.3.

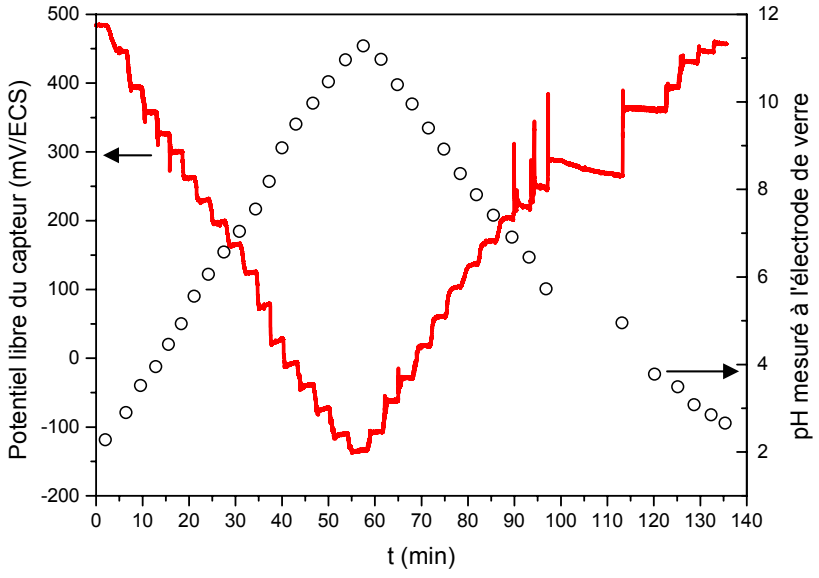


Fig. A.3 : Evolution temporelle du pH (O) et du potentiel du capteur (—) durant un test

On observe sur la figure A.3 que le potentiel libre du capteur varie en fonction du pH de la solution (courbe trait plein). Entre deux ajouts d'acide ou de base, le potentiel du capteur est relativement stable à l'échelle de la durée de l'expérience. De plus, les variations du potentiel de l'électrode semblent corrélées aux variations de pH de la solution.

Afin de vérifier cette corrélation, les courbes représentant l'évolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du pH respectivement lors de la phase d'ajout de base (pH croissants) et lors de la phase d'ajout d'acide (pH décroissants) ont été tracées. Ces courbes d'étalonnage sont présentées sur la figure A.4 suivante.

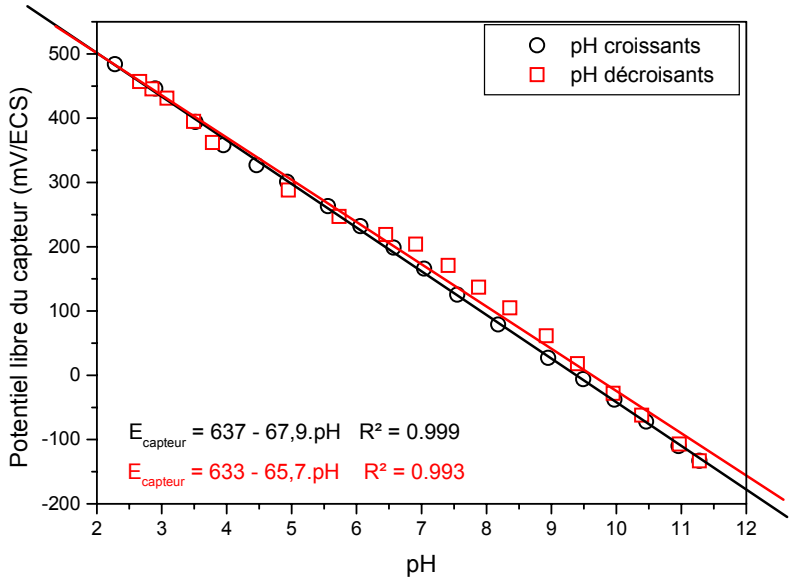


Fig. A.4 : Courbes d'étalonnage du capteur du pH obtenues lors du test et régressions linéaires associées ; pH croissants (O ; —), pH décroissants (□ ; —)

La corrélation entre le potentiel libre du capteur 3 et le pH mesuré à l'électrode de verre est très bonne dans toute la gamme de pH explorée. Le capteur 3 présente une faible hystérésis car l'écart des droites obtenues lors de la phase d'ajout de base et d'ajout d'acide est relativement peu marqué. Le capteur 3 constitue donc un capteur de pH efficace dans les conditions du test.

A.3.5. Conclusions et perspectives

L'étude qui a été menée prouve la faisabilité de micro-capteurs de pH utilisant l'IrOx comme matériau sensible au pH. En l'absence d'ions interférents, ces capteurs présentent une très bonne linéarité toute la gamme de pH explorée (pH compris entre 2 et 12). De plus, dans la gamme de pH attendue lors de la corrosion sous confinement des aciers en présence de CO_2 (pH compris entre 4 et 6), les temps de réponse de ces capteurs sont généralement inférieurs à

la minute. Ces capteurs constituent donc une voie prometteuse en vue de la mesure du pH dans la cellule à couche mince.

Cependant, en présence d'ions Fe^{2+} dissous, les capteurs décrits dans la présente annexe se sont révélés non fonctionnels. Par ailleurs, une dérive non reproductible du potentiel des capteurs a également été constatée lors des mesures réalisées sur plusieurs jours d'immersion. Ces faiblesses rendent les capteurs développés inadaptés à l'heure actuelle pour une utilisation lors d'expériences de corrosion en présence de gaz acides dans la cellule à couche mince présentée dans le chapitre III. Le développement ou tout au moins l'approvisionnement de capteurs de pH fiables dans un tel environnements corrosif demeure donc une perspective importante à l'issue de ce travail de thèse.

A.4. Composition de l'acier FM 35

Eléments %	C	Mn	Si	P	S	Fe
FM 35	0,3-0,4	0,5-0,8	0,1-0,35	0,08 max	0,055 max	complément

Bibliographie

[Aast1] T. Aastrup, C. Leygraf, J. Electrochem. Soc. **144**, 2986, (1997).

[Amat1] C. Amatore, S. Szunerits, L. Thoin, J.-S. Warkocz, J. Electroanal. Chem **500**, 62, (2001).

[Ardi1] 100. S. Ardizzone, A. Carugati, S. Trasatti, J. Electroanal. Chem. **126**, 287, (1981).

[Azev1] C. Azevedo, P.S.A. Bezerra, F. Esteves, C. J. B. M. Joia, O. R. Mattos, Electrochim. Acta **44**, 4431, (1999).

[Bai1] Z.Q. Bai, C.F. Chen, M.X. Lu, J.B. Li, Applied Surface Science **252**, 7578, (2006).

[Bard1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications 2nd edition", John Wiley & Sons, ISBN 0 471 04372 9, (2001).

[Bard2] A. J. Bard, M. V. Mirkin, "Scanning Electrochemical Microscopy", Marcel Dekker, INC. ed., (2001).

[Bard3] A.J. Bard, L.R. Falkner, "Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications", Masson Ed., (1983).

[Bau1] J. E. Baur, T. W. Spaine, J. Electronal. Chem. **443**, 208, (1998).

[Benj1] Z. Benjelloun-Dabaghi, J.-C. de Hemptinne, J. Jarrin, J.-M. Leroy, J.-C. Aubry, J.N. Saas, C. Taravel-Condat, J. Oil & Gas Science and Technologie **57**, 215, (2002).

[Benn1] L.G. Benning, R.T. Wilkin, H.L. Barnes, Chem. Geol. **167**, 25, (2000).

[Bisq1] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L.O.S. Bulhoes, J. Electroanal. Chem. **452**, 229, (1998).

[Bisq2] J. Bisquert, A. Compte, J. Electroanal. Chem. **499**, 112, (2001).

[Bisq3] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, F. Fabregat-Santiago, P. Roberto Bueno, J. Electroanal. Chem. **475**, 152, (1999)

[Bock1] J. O'M Bockris, D. Drazic, A. R. Despic, Electrochim. Acta **4**, 326, (1961).

[Boni1] M. Bonis, Thèse de Docteur Ingénieur, INSA de Lyon, (1982).

[Buck1] R. P. Buck, J. Electroanal. Chem. **210**, 1, (1986).

[Burk1] L. D. Burke, J. K. Mulcahy, D. P. Whelan, J. Electronal. Chem. **163**, 117, (1984).

[Carne1] R. A. Carneiro, R. C. Ratnapuli, V.D.F.C Lins, Materials Science and Engineering **A357**, 104, (2003).

[Cast1] E. B. Castro, J. R. Vilche, A. J. Arvia, Corros. Sc. **32**, 37, (1991).

[Caro1] J.J Caroll, Chem. Eng. **97**, 227, (1990).

[Chen1] Y. L. Cheng, Z. Zhang, F.H. Cao, J.F. Li, J. Q. Zhang, J. M. Wang, C. N. Cao, Corros. Sci. **46**, 1649, (2004).

[Chin1] D.T. Chin, G.M. Sabde, Corrosion **56**, 783, (2000).

[Chun1] K.-W. Chung, K.-B. Kim, Corros. Sci. **42**, 517, (2000).

[Chris1] C.R. Christensen, F. C. Anson, Anal. Chem. **35**, 205, (1963).

[Cole1] J.J. Cole, N.F. Caraco, Limnol. Oceanogr. **43**, 697, (1998).

[Cont1] O. Contamin, E. Levart, D. Schumann, J. Electroanal. Chem. **84**, 271, (1977).

[Cont2] D. Schumann, O. Contamin, E. Levart, J. Electroanal. Chem. **84**, 287, (1977).

[Cont3] O. Contamin, E. Levart, D. Schumann, J. Electroanal. Chem. **88**, 49, (1978).

[Conw1] B.E. Conway, J. Mozota, Electrochim. Acta **28**, 9, (1983).

[Cox1] A. Cox, S.B. Lyon, Corros. Sci. **36**, 1167, (1994).

[CRC1] "CRC Handbook of Chemistry and Physics 63rd edition", CRC Press, (1982).

[Crol1] J. L. Crolet, Métaux Corrosion Industrie **63**, 279, (1988).

[Crol2] J. L. Crolet, La Revue de la Metallurgie-CIT/SGM **91**, 833, (1994).

[Crol3] J. L. Crolet, S. Olsen, W. Wilhelmsem, Métaux Corrosion Industrie **92**, 1053, (1995).

[Crol4] J. L. Crolet, N. Thevenot and S. Nesic, NACE Corrosion/96 Conference, paper 4 (1996).

[Crol5] J. L. Crolet, N. Thevenot, S. Nesic, La Revue de la Metallurgie-CIT/SGM **269**, (1996).

[Crol6] J. L. Crolet, N. Thevenot, S. Nesic, Corrosion **54**, 194, (1998).

[Crol7] J.L. Crolet, M. Bonis, Materials Performance **29** n°7 81 (1990).

[Danc1] P.V. Danckwerts "Gas-liquid reactions", Mac Graw Hill book company, (1970).

[Davi1] D. H. Davies, G. T. Burstein, Corrosion **36**, 416, (1980).

[Davi2] W. Davison, N. Philips, B.J. Tabner, Aquat. Sci. **61**, 23, (1999).

[Daya1] E. Dayalan, F. D. de Moraes, J. R. Shadley, S.A. Shirazi, E. F. Rybicki, NACE Corrosion/98, paper 51, (1998).

[DeWa1] C. De Waard, D. E. Milliams, Corrosion, **31**, 178, (1975).

[DeWa2] C. De Waard, U. Lotz, D. E. Milliams, Corrosion **47**, 976, (1991).

[Diar1] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, "Cinétique Electrochimique", Hermann, ISBN 2 7056 6295 2, (1996).

[DeLe1] R. De Levie, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", R. Delahay éditeur, Vol. VI, p. 329. Interscience, New York, (1967).

[Desa1] N. Desamais, C. Taravel-Condat “Full scale corrosion fatigue testing of a flexible pipe in CO_2 / H_2S environment”, Eurocorr 2006, Maastricht, (2006).

[Desl1] C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin, B. Tribollet, J. Applied Electrochemistry **27**, 482, (1997).

[Dubu1] E. Dubuisson, P. Lavie, F. Dalard, J.-P. Caire, S. Szunerits, Electrochemistry Comm. **8**, 911, (2006).

[Dubu2] E. Dubuisson, P. Lavie, F. Dalard, J.-P. Caire, S. Szunerits, Corrosion Sc. **49**, 910, (2007).

[Dugs1] A. Dugstad, NACE Corrosion/92 Conference, Paper n°14, (1992).

[Duti1] D. Dutil, C. Fiaud, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 286 (2 mars 1978).

[Duva1] S. Duval, Thèse, Université de Paris VI, (2000).

[EFC1] "CO_2 Corrosion Control in Oil and Gas Production: Design Considerations (EFC 23)" M.B. Kermani, L.M. Smith éditeurs, Woodhead publishing, (1997).

[Fiau1] C. Fiaud, R. Chahrouri, M. Keddam, G. Maurin, H. Takenouti, 8th International Congress on Metallic Corrosion, proceeding vol I p. 18, Mayence, (1981).

[Fran1] M. Frankignoulle, Limnol. Oceanogr. **33**, 313,(1988).

[Gabi1] C. Gabrielli, dans "Physical Electrochemistry: Principles, methods, and applications" I. Rubinstein éditeur, Marcel Dekker, New York, (1995).

[Gabi2] C. Gabrielli, M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, H. Takenouti, V. Vivier, J. Phys. Chem. B **110**, 20478, (2006).

[Gabi3] C. Gabrielli, O. Haas, H. Takenouti, J. Applied Electrochem. **17**, 82, (1987).

[Galc1] J. Galceran, J. Salvador, J. Puy, J. Cecilia, D. Gavaghan, J. Electroanal. Chem. **440**, 1, (1997).

[Gray1] L. G.S. Gray, B. Anderson, M. J. Danysh, P. R. Tremaine, Nace Corrosion/89 Conference, Paper 464, (1989).

[Harn1] H S. Harned, F. T. Bonner, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1026, (1945).

[Heue1] J.K. Heuer, J.F. Stubbins, Corros. Sci. **41**, 1231, (1999).

[Heus1] K. E. Heusler, Z. Electrochem. **62**, 582, (1958).

[Houg1] O.A. Hougen, K.M. Watson, "Chemical process principles Part II : thermodynamics", J. Wiley and Sons Inc., (1947)

[Huan1] H.-H. Huang, J.-T. Lee, W.-T. Tsai, Materials Chemistry and Physics **58**, 177, (1999).

[Hub1] A.T. Hubbard, F.C. Hanson, Anal. Chem. **36**, 723, (1964).

[Hub2] A.T Hubbard et F.C. Hanson dans "Electroanalytical Chemistry, vol . 4" A.J. Bard éditeur, Marcel Dekker, New York, (1970).

[Hub3] A.T. Hubbard, F.C. Hanson, Anal. Chem. **38**, 58-61, (1966).

[Jaco1] T. Jacobsen, K. West, Electrochim. Acta **40**, 225-262, (1995).

[Jime1] C. Jimenez-Lopez, C.S. Romanek, Geochim. Cosmochim. Acta **68**, 557, (2004).

[John1] M. L. Johnson, M. B. Tomson, Nace Corrosion/91 Conference, Paper 473, (1991).

[Kedd5] M. Keddam, Thèse de l'université de Paris VI, Paris, (1968).

[Kedd1] M. Keddam, O. R. Mattos, H. Takenouti, J. Electrochem. Soc. **128**, 257, (1981).

[Kedd2] M. Keddam, O. R. Mattos, H. Takenouti, J. Electrochem. Soc. **128**, 266, (1981).

[Kedd3] C. Fiaud, M. Keddam, A. Kadri, H. Takenouti, Electrochim. Acta **32**, 445, (1987).

[Kedd4] M. Keddam, A. Hugot-Le-Goff, H. Takenouti, D. Thierry, M. C. Arevalo, Corros. Sc. **33**, 1243, (1992).

[Kerm1] M.B. Kermani, A. Morshed, Corrosion **59**, 659, (2003).

[Khak1] M. A. E. Khakani, M. Chaker, Thin Solid Films **335**, 6, (1998).

[Kins1] B. Kinsella, Y. J. Tan, S. Bailey, Corrosion **54**, 835, (1998).

[Kreid1] K. G. Kreider, M. J. Tarlov, J. P. Cline, Sensors and Actuators B **28**, 167, (1995).

[Labb1] J.P. Labbé, Matériaux et techniques, n° decembre, 423, (1979).

[Lebo1] B. Le Boucher, M. Roche, Rapport interne IFP 23131, (1975).

[Lebo2] B. Le Boucher, A. Juin, R. Reynard, Rapport interne IFP 26914, (1979).

[Ledd1] J. Leddy, C. G. Zoski, J. Electroanal. Chem. **543**, 13, (2003).

[Legr1] S. Savoye, L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chausse, R. Messina, P. Toulhoat, Corros. Sci. **43**, 2049, (2001).

[Legr2] L. Legrand, L. Mazerolles, A. Chaussé, Geochim. Cosmochim. Acta **68**, 3497, (2004).

[Levi1] V.G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, New Jersey, (1962).

[Link1] W.F. Linke, A. Seidell "solubilities " t.1, Van Nordstand Co, Princeton (1958).

[Liu1] C. Liu, S. Kota, J.M. Zachara, J.K. Fredrickson, C.K. Brinkman, Environ. Sci. Technol. **35**, 2482 (2001).

[Lint1] B. R. Linter, G. T. Burstein, Corros. Sci. **41**, 117, (1999).

[Lope1] D.A. Lopez, T. Perez, S. N. Simison, Materials and Design **24**, 561, (2003).

[Lope2] D.A. Lopez, W. H. Schreiner, S. R. De Sanchez, S. N. Simison, Appl. Surface Sci. **236**, 77, (2004).

[MacD1] D. D. Macdonald, Electrochim. Acta **51**, 1376, (2006).

[Mail1] F. J. Maile, T. Schauer, C. D. Eisenbach, Progress in Organic Coatings **38**, 111, (2000).

[Mali1] S.D. Malinin, Geochemistry **3**, 293 (1957).

[Mali2] S. D. Malinin, N.I. Savelyeva, Geokhimiya **6**, 643, (1972).

[Marc1] R. Marchal, J. Oil & Gas Science and Technology **54**, 649, (1999).

[Mark1] A.E. Markham, K.A. Kobe, J. Am. Chem. Soc. **63**, 449, (1941).

[Marz1] S. A. M. Marzouk, Anal. Chem. **75**, 1258, (2003).

[Matt1] O. Altoe, G. Pimenta, C. F. Moulin, S. L. Diaz, O. R. Mattos, Electrochim. Acta **41**, 1165, (1996).

[Matt2] R. M. Moreira, C. V. Franco, C.J.B.M Joia, S. Giordana, O.R. Mattos, Corrosion Sci. **46**, 2987 (2004).

[Matt3] D.S. Carvalho, C.J.B. Joia, O.R. Mattos, Corrosion Sci. **47**, 2974, (2005).

[Matt4] O. E. Barcia, O.R. Mattos, Electrochim. Acta **35**, 1003, (1990).

[Matt5] L. A. C. J. Garcia, C. J. B. M. Joia, E. M. Cardoso, O. R. Mattos, Electrochim. Acta **46**, 3879, (2001).

[Mick1] K. Micka, K. Kratochvilova, J. Klima, Electrochim. Acta **42**, 1005, (1997).

[Mish1] B. Mishra, S. Al-Hassan, D. L. Olson, M. M. Salama, Corrosion **53**, 852, (1997).

[Mora1] J. L. Mora-Mendoza, S.Turgoose, Corrosion Sci. **44**, 1223, (2002).

[Morr1] D.R. Morris, L.P. Sampaleanu, D.N. Veysey, J. Electrochem. Soc. **127**, 1228, (1980).

[Mozo1] J. Mozota, B.E. Conway, Electrochim. Acta **28**, 1, (1983).

[Nesi1] S. Nesic, B.F.M Pots, J. Postlethwaite, N. Thevenot, J. Corrosion Science and Engineering, 1466, (1995).

[Nesi2] S. Nesic, S. Olsen, Nace Corrosion/95 Conference, Paper 131, (1995).

[Nesi3] S. Nesic, J. Postlethwaite, S. Olsen, Corrosion **52**, 280, (1996).

[Nesi4] S. Nesic, N. Thevenot, J. L. Crolet, D. M. Drazic, Nace Corrosion/96 Conference, Paper 3, (1996).

[Nesi5] S. Nesic, M. Nordsveen, R. Nyborg and A. Stangeland, NACE Corrosion/2001 Conference, paper 40, (2001).

[Nesi6] M. Nordsveen, S. Nesic, R. Nyborg, A. Stangeland, Corrosion **59**, 443, (2003).

[Nesi7] S. Nesic, M. Nordsveen, R. Nyborg, A. Stangeland, Corrosion **59**, 489, (2003).

[Nesi8] S. Nesic, K.-L. J. Lee, Corrosion **59**, 616, (2003).

[Nesi9] S. Nesic, M. Nordsveen, N. Maxwell, M. Vrhovac, Corros. Sci. **43**, 1373, (2001).

[Nesi10] F. Vitse, S. Nesic, Y. M. Gunaltun, D. L. de Torrebe, P. Duchet-Suchaux, NACE Corrosion/2003 Conference, paper 633, (2003).

[Nesi11] F. Vitse, S. Nesic, Y. Gunaltun, D. Larrey de Torreben, P. Duchet-Suchaux, Corrosion **59**, 1075 (2003).

[Nesi12] W. Sun, S. Nesic, Nace Corrosion/2006 Conference, paper 06365, (2006).

[Nesi13] W. Sun, S. Nesic, S. Papavinasam, Nace Corrosion/2006 Conference, paper 06644, (2006).

[Nesi14] B. Brown, S. R. Parkala, S. Nesic, Nace Corrosion/2006 Conference, paper 04736, (2004).

[Nesi15] F. Vitse, K. Alam, Y. Gunaltun, D.L. de Torreben, P. Duchet-Suchaux, Nace Corrosion/2002 Conference, paper 02245, (2002).

[Nesi16] M. Singer, B. Brown, A. Camacho, S. Nesic, Nace Corrosion/2007 Conference, paper 07661, (2007).

[Nesi17] B. Brown, S. Nesic, Nace Corrosion/2005 Conference, paper 05625, (2005).

[Nesi18] K.J.J Lee, S. Nesic, Nace Corrosion/2005 Conference, paper 05630, (2005).

[Newm1] J. Newman, J. Electrochem. Soc. **113**, 501, (1966).

[Nish1] A. Nishikita, Y. Ichichara, T. Tsuru, Corros. Sci. **37**, 897, (1995).

[Nish2] A. Nishikata, Y. Ichichara, Y. Hasayashi, T. Tsuru, J. Electrochem. Soc **144**, 1244, (1997).

[Norso1] Norsok standard M506, rev1, (1998).

[Ogun1] G.I Ogundele, W. E. White, Corrosion **42**, 71, (1986).

[Perm1] J. Oil & Gas Science and Technologie **56**, Special issue: Permeability of Gases in Polymer Materials, 215, (2001).

[Pala1] C. A. Palacios, J. R. Shadley, Corrosion **47**, 122, (1991).

[Palm1] D.A. Palmer, R. van Eldik, Chem. Rev. **83**, 651, (1983).

[Peti1] M. A Petit, V. Plichon, J. Electroanal. Chem. **444**, 247, (1998).

[Pill1] B. Pillay, J. Newman, J. Electrochem. Soc **140**, 414, (1993)

[Poin1] G. Poindessous , rapport IFP 52794, (1999).

[Pour1] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, paris, (1963).

[Remi1] E. Remita, E. Sutter, B. Tribollet, F. Ropital, X. Longaygue, C. Taravel-Condat, N. Desamais, Electrochim. Acta **27**, 7715, (2007).

[Remi2] E. Remita, E. Sutter, B. Tribollet, F. Ropital, X. Longaygue, C. Taravel-Condat, N. Desamais, Journée d'électrochimie 2005, Poster 8A05, Saint Malo, (2005).
[Robe1] B. E. Roberts, P. Tremaine, Can. J. Chem. Eng. **63**, 294, (1985)
[Roma1] L. T. Romankiw, Proceedings of the symposium on "Electrodeposition, Theory and Practice", L.T. Romankiw et D. R. Turner éditeurs, The Electrochemical Society, p. 301, (1987).
[Ropi1] F. Ropital, C. Condat-Taravel, J. N. Saas, C. Duret, Eurocorr 2000, Paper C014/55 (2000).
[Rous1] N.A. Anastasijevic, I. Rousar, Electrochim. Acta **33**, 1157, (1988).
[Rous2] I. Rousar, N.A. Anastasijevic, Electrochim. Acta **34**, 887, (1989).
[Rubi1] A. Rubin, J. Gudme, Nace Corrosion/2006 Conference, Paper 06149, Nashville, (2006).
[Selm1] J. R. Selman, J. Newman, J. Electrochem. Soc. **118**, 1070, (1971).
[Setc1] M. Setchenow, Ann. Chim. Phys., **25**, 226, (1892).
[Schm1] G. Schmitt, B. Rothmann, Werkst. Korrosion **28**, 816, (1977).
[Schm2] G. Schmitt, B. Rothmann, Werkst. Korrosion **29**, 237, (1978).
[Schw1] W. Schwenk, Werkst. Korros. **25**, 643, (1974).
[Schw2] H. Schweickert, W. J. Lorenz, H. Friedburg, J. Electrochem. Soc. **127**, 1693, (1980).
[Shoe1] D.W. Shoesmith, P. Taylor, M.G Bailey, D.G. Owen, J. Electrochem. Soc., **127**, 1007, (1980).
[Song 1] F.M Song, D. W. Kirk, J. W. Graydon, D.E. Cormack, JCSE **3**, Paper 24, (2002).
[Song2] F.M Song, D. W. Kirk, J. W. Graydon, D.E. Cormack, J. Electrochem. Soc., **149**, B479, (2002).
[Song3] F.M Song, D. W. Kirk, J. W. Graydon, D.E. Cormack, Corrosion **60**, 736 (2004).
[Song5] F.M Song, D. W. Kirk, J. W. Graydon, D.E. Cormack, Corrosion **60**, 845 (2004).
[Song4] J.J. Perdomo, I. Song, Corros. Sci. **42**, 1389, (2000).
[Song6] F.M Song, D. W. Kirk, J. W. Graydon, D.E. Cormack, Corrosion **58**, 1015, (2002).
[Song7] F.M Song, D. W. Kirk, J. W. Graydon, D.E. Cormack, Corrosion **59**, 42, (2003).
[Strat1] M. Stratmann, H. Streckel, K. T. Kim, S. Crockett, Corros. Sci. **30**, 715, (1990).
[Sulei1] O.M. Suleimonov, T.M. Seward, Geochim. Cosmochim. Acta 61, 5187 (1997).
[Tara1] C. Taravel-Condat, N. Desamais, Conference OMAE 2006, Paper 92394, (2006).
[Tara2] C. Taravel-Condat, N. Desamais, "Qualification of very high strength carbon steel wires for use in flexible pipes with presence of small amount of H_2S", Eurocorr 2006, Maastricht, (2006).
[Turn1] A. Turnbull, J. G. N. Thomas, J. Electrochem. Soc. **129**, 1412, (1982).
[VanK1] D.W. Van Krevelen, P.J. Hoftijzer, Chim. et Indus., numéro spécial du XXI^{ème} congrès Int. De Ch. Indus., Bruxelles, 168, (1948).
[VanH1] E.W.J. Van Hunnik, B.F.M Pots, E. L. J. A. Hendriksen, Nace Corrosion/96 Conference, paper 6, (1996).
[Vide1] K. Videm, A. Dugstad, Mat. Performance **28**, 63, (1989).
[Vide2] K. Videm, A. Dugstad, Mat. Performance **28**, 49, (1989).
[Wang1] M. Wang, S. Yao, M. Madou, Sensor and Actuators B **81**, 313, (2002).
[Wats1] M. Watson, J. Postletwaite, Corrosion **46**, 522, (1990).

[Whit1] S. P. White, G. J. Weir, N.J. Laycock, Corrosion Sci. **42**, 605, (2000).

[Wiek1] M. Wieckowski, E. Ghali, M. Szklarczyk, J. Sobkowski, Electrochim. Acta **28**, 1619, (1983).

[Wiek2] M. Wieckowski, E. Ghali, M. Szklarczyk, J. Sobkowski, Electrochim. Acta **28**, 1627, (1983).

[Wipf1] D. O. Wipf, F. Ge, Anal. Chem. **72**, 4921, (2000).

[Wolf1] D. Wolf-Gladrow, U. Riebsell, Marine Chem. **59**, 17, (1997).

[Wu1] S. L. Wu, Z. D. Cui, F. He, Z. Q. Zhu, X. J. Yang, Material Letters **58**, 1076, (2004).

[Wu2] S. L. Wu, Z. D. Cui, G. X. Zhao, M. L. Yan, S. L. Zhu, X. J. Yang, App. Surface Sc. **28**, 17, (2004).

[Wolt1] M. Wolthers, L. Charlet, P.R. Van Der Linde, D. Rickard, C. H. Van Der Weijden, Geochim. Cosmochim. Acta **69**, 3469, (2005).

[Xu1] T. Xu, J.A. Apps, K. Pruess, Chem. Geol. **217**, 295, (2005).

[Yama1] K. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys **28**, 632, (1989).

[Yeag11] "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 9, E. Yeager, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, et S. Sarangapani éditeurs, Plenum, NY (1984).

[Yu1] J.-S. Yu, C. Yang, H.-Q. Fang, Analytica Chimica Acta **420,** 45, (2000).

[Yasu1] A. Yasunishi, F. Yoshida, J. of Chem. and Eng. Data **24**, 11, (1979)

[Yama1] M. Yamashita, H. Nagano, R. A. Oriani, Corros. Sci. **9**, pp. 1447-1453, (1998).

[Zhan1] S.H. Zhang, S.B. Lyon, Corros. Sci. **36**, 1289, (1994).

[Zhan2] S. Zhang, H. Zhao, D. Jiang, R. John, Analytica Chimica Acta **514,** 89, (2004).

[Zhan3] S.H. Zhang, S.B. Lyon, Corros. Sci. **35**, 713, (1993).

Résumé : L'annulaire des conduites pétrolières flexibles est un espace confiné entre deux gaines polymère qui peut contenir de l'eau et du CO_2. Il présente un rapport V/S entre le volume d'électrolyte et la surface d'acier exposée généralement compris entre 0,01 et 0,06 mL cm^{-2}. Dans ce type d'environnement confiné, le pH est relativement élevé tandis que les vitesses de corrosion sont très faibles par rapport à la situation rencontrée en plein bain. Afin d'étudier cet effet de confinement, une cellule à couche mince originale a été développée et validée. Celle-ci comprend un système d'apport de gaz et un dispositif de contrôle du positionnement. Les effets de la chute ohmique ont ensuite été modélisés à l'aide d'une ligne de transmission afin de calculer l'impédance dans cette cellule. A partir de ce modèle, les impédances mesurées lors de la corrosion d'un acier faiblement allié recouvert d'un film mince d'électrolyte contenant du CO_2 dissous ont été analysées. La diminution des vitesses de corrosion en milieu confiné est attribuée à un blocage de la surface active de l'acier par un film de sidérite isolant. Un modèle de corrosion tenant compte de ce blocage ainsi que de l'effet tampon induit par la présence de CO_2 dissous a été développé. Les prévisions théoriques sont en bon accord avec les observations expérimentales à l'état stationnaire.

Mots clés: CO_2, corrosion, confinement, cellule à couche mince, impédance, conduites flexibles

Abstract : The annulus of flexible pipelines is a space confined between two polymer sheaths which contains CO_2. It exhibits a V/S ratio between the electrolyte volume and the exposed steel surface typically ranged between 0.01 and 0.06 $mL.cm^{-2}$. In such confined environments, pH is rather high and corrosion rates are very low in comparison with bulk conditions. In order to investigate this confinement effect, an adapted thin layer cell including a gas supply system and a positioning control device was developed. Then, ohmic drop effects were modeled using a transmission line to calculate the impedance measured in this cell. Thanks to this model, impedance diagrams obtained during the corrosion of a low alloy steel covered by thin electrolyte films containing dissolved CO_2 were analyzed. The decrease of the corrosion rates in confined environments was ascribed to an active surface coverage induced by the precipitation of an insulating siderite film. A corrosion model taking into account this surface coverage and the buffering effect induced by the presence of dissolved CO_2 was developed. Model predictions are in fair agreement with experimental observations at steady state.

Keywords: CO_2 corrosion, confinement, thin layer cell, impedance, flexible pipelines