

Perméation de l'hydrogène dans les aciers en milieu sulfhydrique: effets du pH et de la composition du gaz dissous

J. Kittel, Francois Ropital, Sébastien Duval

► **To cite this version:**

J. Kittel, Francois Ropital, Sébastien Duval. Perméation de l'hydrogène dans les aciers en milieu sulfhydrique: effets du pH et de la composition du gaz dissous. *Materiaux* 2006, Nov 2006, Dijon, France. hal-02475701

HAL Id: hal-02475701

<https://hal-ifp.archives-ouvertes.fr/hal-02475701>

Submitted on 12 Feb 2020

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.

Perméation de l'hydrogène dans les aciers en milieu sulfhydrique: effets du pH et de la composition du gaz dissous.

Jean Kittel, F. Ropital*, S. Duval

Institut Français du Pétrole
BP3 Echangeur de Solaize, 69390 VERNAISON
*1 avenue Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON

RESUME:

Les problèmes de fragilisation par l'hydrogène ont été abordés par des essais de laboratoire de perméation d'hydrogène à travers des membranes en fer Armco. Les effets de la teneur en H₂S et du pH de la solution de chargement ont été étudiés, de même que l'impact de l'épaisseur de la membrane. Les deux régimes de perméation forte (membrane mince) et faible (membrane épaisse) récemment décrits par Crolet [1, 2] ont été mis en évidence. Une très bonne coïncidence entre les flux de perméation et le diagramme de sévérité SSC décrit par la Fédération Européenne de Corrosion [3] a pu être établie.

MOTS-CLES : perméation d'hydrogène, H₂S, SSC, HIC.

Introduction

Les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène des aciers au carbone représentent un problème majeur pour les équipements de production de pétrole et de gaz. Des travaux récents de Crolet et Bonis [1, 2] ont approfondi la description des causes de la fragilisation. Le nouveau mécanisme de chargement proposé permet d'expliquer à la fois les phénomènes dus à l'hydrogène "interne" comme le HIC (décohésion interne, ou "hydrogen induced cracking") et qui dépendent de la concentration en hydrogène dans l'acier, mais aussi les phénomènes dus à l'hydrogène "externe" comme le SSC (rupture différée sous contraintes, ou "sulfide stress cracking") et qui dépendent du flux d'hydrogène à travers la face d'entrée. Ce nouveau modèle a des conséquences importantes sur l'interprétation et la conduite des mesures de perméation d'hydrogène. En particulier, les concepts de membrane mince ou épaisse, associés à des perméations forte ou faible, deviennent incontournables. En situation de membrane mince (perméation forte), le flux d'hydrogène à travers la paroi est constant et égal au flux de chargement. En situation de membrane épaisse (perméation faible) le flux d'hydrogène est proportionnel à l'inverse de l'épaisseur de la membrane, et la concentration totale en hydrogène dissous dans l'acier est constante.

Cet article présente des essais de perméation électrochimique qui ont été menés sur des membranes en fer Armco en milieu aqueux saturé en mélanges de gaz H₂S, CO₂ et N₂. L'indépendance du flux de perméation a été observée jusqu'à des épaisseurs de membranes de 1.5 mm, confirmant la situation de membrane mince décrite par Crolet. Les effets de la pression partielle en H₂S, du gaz associé (CO₂ ou N₂) et du pH ont été étudiés à la fois sur la vitesse de corrosion et sur les flux de perméation. Les résultats permettent de porter un nouveau regard sur l'échelle de sévérité des milieux en fonction des couples pH / pH₂S, telle que définie par la fédération européenne de corrosion [3].

1. Nouveau mécanisme de transfert direct de l'hydrogène

Le nouveau modèle proposé récemment par Crolet [1, 2] combine le modèle d'adsorption / recombinaison de Bockris [4] et le mécanisme d'entrée directe proposé Frumkin [5]. Dans cette nouvelle approche, le transfert du proton depuis la solution vers l'acier se fait par déprotonation directe de complexes chimiques adsorbés en surface. C'est le cas de la molécule H₂S qui est un complexe peu stable. Dans ce cas, les adsorbats de sulfure HS⁻ apparaissent comme des catalyseurs de la réaction cathodique protonique, en favorisant électriquement l'adsorption temporaire de H⁺ éventuellement en deux temps selon les réactions :





La couche de sulfure adsorb\u00e9e agit ici comme un promoteur de ce qui est d\u00e9favorable, c'est-\u00e0-dire le transfert de proton $\text{H}^+_{\text{\u00e9lectrolyte}} \rightarrow \text{H}^+_{\text{m\u00e9tal}}$. Cette couche joue le r\u00f4le de pompe \u00e0 hydrog\u00e8ne.

A partir de ce nouveau m\u00e9canisme, les mod\u00e8les de mesures de perm\u00e9ation ont pu \u00eatre r\u00e9interpr\u00e9t\u00e9s [1]. En consid\u00e9rant la situation d'une membrane d'acier dans un milieu hydrog\u00e9nant, quatre flux d'hydrog\u00e8ne peuvent \u00eatre distingu\u00e9s :

- sur la face d'entr\u00e9e, le flux de chargement (J_{ch}) et le flux de d\u00e9gazage physique de puis la face d'entr\u00e9e (J_{deg}),
- \u00e0 travers la membrane, le flux de diffusion (J_{diff}),
- sur la face de sortie et dans le cas d'une extraction anodique "parfaite", le flux d'extraction anodique (J_{a}).

Trois situations peuvent alors \u00eatre rencontr\u00e9es :

- **en l'absence de perm\u00e9ation**, par exemple dans le cas d'une immersion totale de l'\u00e9chantillon (pas de face d'extraction), le flux de diffusion est nul. La concentration en hydrog\u00e8ne dans l'acier est alors proportionnelle \u00e0 la racine carr\u00e9 du flux de chargement :

$$C_0 = \sqrt{J_{\text{ch}}/\alpha}$$

- dans le cas d'une **membrane \u00e9paisse**, lorsqu'on consid\u00e8re que la perm\u00e9ation est suffisamment faible pour ne pas perturber la face d'entr\u00e9e, la concentration en hydrog\u00e8ne sous la face d'entr\u00e9e n'est pas fortement modifi\u00e9e par rapport au cas pr\u00e9c\u00e9dent. Alors, le flux de diffusion d\u00e9pend du coefficient de diffusion (D), et est inversement proportionnel \u00e0 l'\u00e9paisseur (d) de la membrane :

$$J_{\text{diff}} = D \cdot C_0/d$$

- enfin, dans le cas d'une **membrane mince**, lorsqu'on consid\u00e8re que l'extraction est largement plus efficace que le d\u00e9gazage physique sur la face d'entr\u00e9e (J_{deg}), le flux de diffusion devient alors \u00e9gal au flux de chargement, donc ind\u00e9pendant de l'\u00e9paisseur de la membrane :

$$J_{\text{diff}} \approx J_{\text{ch}}$$

Dans ce cas, la concentration sous la face d'entr\u00e9e C^* devient plus faible que la concentration C_0 des deux cas pr\u00e9c\u00e9dents.

La transition entre les situations de membrane mince et \u00e9paisse se produit lorsque la membrane atteint une \u00e9paisseur critique (d_{crit}), qui d\u00e9pend \u00e0 la fois du milieu (pH, pH_2S ...) et de la nature de l'acier.

2. M\u00e9thodes exp\u00e9rimentales

2.1. Echantillons

Les \u00e9chantillons sont issus d'un barreau de fer Armco (fer pur \u00e0 99,75%), de diam\u00e8tre 20 mm, qui a subi un recuit d'une heure \u00e0 950\u00b0C et que nous avons laiss\u00e9 refroidir \u00e0 temp\u00e9rature ambiante. Il a ensuite \u00e9t\u00e9 d\u00e9coup\u00e9 en pastilles de trois \u00e9paisseurs diff\u00e9rentes : 0,5, 1 et 1,5 mm. Les deux faces de chaque pastille sont polies jusqu'au stade final de 1200, puis l'\u00e9chantillon est recouvert d'une couche de palladium sur une face afin de permettre une bonne extraction anodique de l'hydrog\u00e8ne lors des essais de perm\u00e9ation [6].

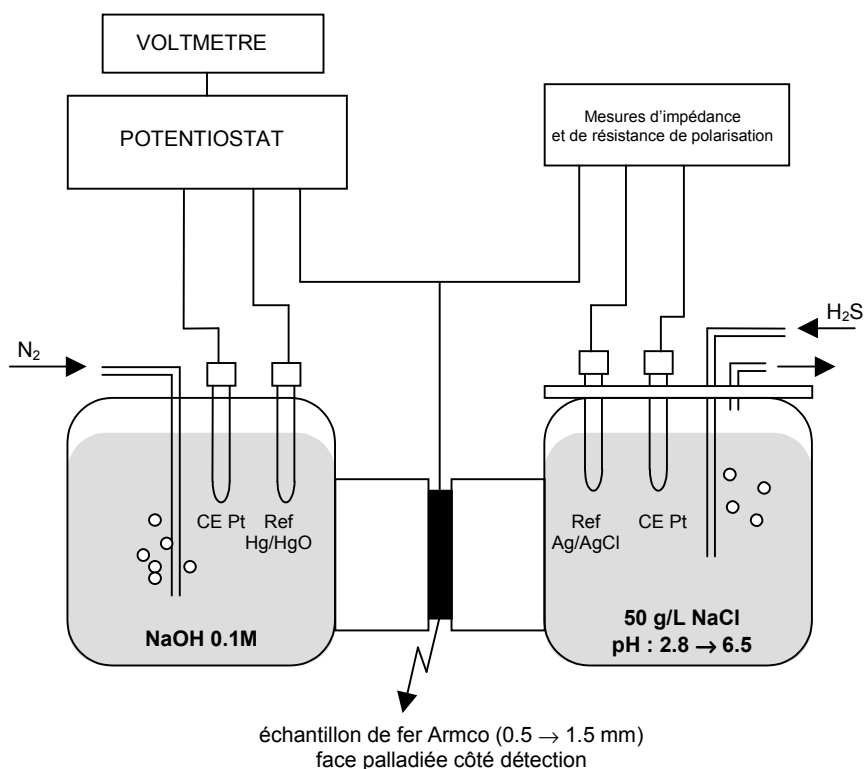
2.2. Montage exp\u00e9rimental

Les essais de perm\u00e9ation ont \u00e9t\u00e9 r\u00e9alis\u00e9s \u00e0 l'aide d'un montage du type Devanathan-Stachurski [7]. La pastille d'acier est plac\u00e9e entre deux cellules \u00e9lectrochimiques (Figure 1) :

- la cellule d'entr\u00e9e ou de chargement contient la solution corrosive \u00e0 5% NaCl, satur\u00e9e en m\u00e9lange de gaz ($\text{H}_2\text{S} / \text{CO}_2$ ou $\text{H}_2\text{S} / \text{N}_2$) et \u00e0 pH r\u00e9gul\u00e9. Un \u00e9quipement \u00e9lectrochimique classique permet de r\u00e9aliser des mesures de r\u00e9sistance de polarisation de la membrane d'acier dans cette solution.

- la cellule de sortie ou de détection contient une solution de soude (NaOH) à 0.1M, dans laquelle le courant de perméation est mesuré par extraction anodique à travers la surface d'acier palladié et polarisé à 0 mV par rapport à une électrode de référence Hg/HgO.

La surface utile de l'échantillon est de 1 cm².



CELLULE DE DETECTION
Extraction anodique ($\Delta E_{ET/CE} = 0V$)

CELLULE DE CHARGEMENT

Figure 1 : Montage de Devanathan-Stachurski pour l'étude de la perméation

2.3. Conditions d'essai

Les essais ont été effectués pour différents mélanges de gaz (en pourcentage molaire) :

- 0,1% H₂S dans N₂
- 0,1% H₂S dans CO₂
- 1% H₂S dans N₂
- 1% H₂S dans CO₂
- 10% H₂S dans N₂
- 10% H₂S dans CO₂
- 100% H₂S

Pour chaque essai, le pH de la solution a été augmenté par paliers entre 2.8 et 6.5 (ajouts de soude). Pour chaque palier, la résistance de polarisation a été mesurée autour du potentiel de corrosion (± 10 mV) à une vitesse de balayage de 0.125 mV/s. Le courant de corrosion a été évalué à partir de l'équation de Stern et Geary en fixant les valeurs des constantes de Tafel à 120 mV/décade :

$$J_{\text{corr}} = \frac{1}{2.3} \cdot \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{R_p}$$

Le courant de perméation a également été déterminé pour chaque palier de pH. Ces essais ont été reproduits pour des membranes d'épaisseur 0.5, 1 et 1.5 mm.

3. Résultats

3.1. Effet du pH et de la composition du gaz

L'impact sur le flux de perméation du pH de la solution et de la composition du gaz dissous est illustré sur la Figure 2 et la Figure 3 pour des membranes de 1.5 et 0.5mm.

Les valeurs de résistance de polarisation mesurées lors de ces mêmes essais sont reportés Figure 4.

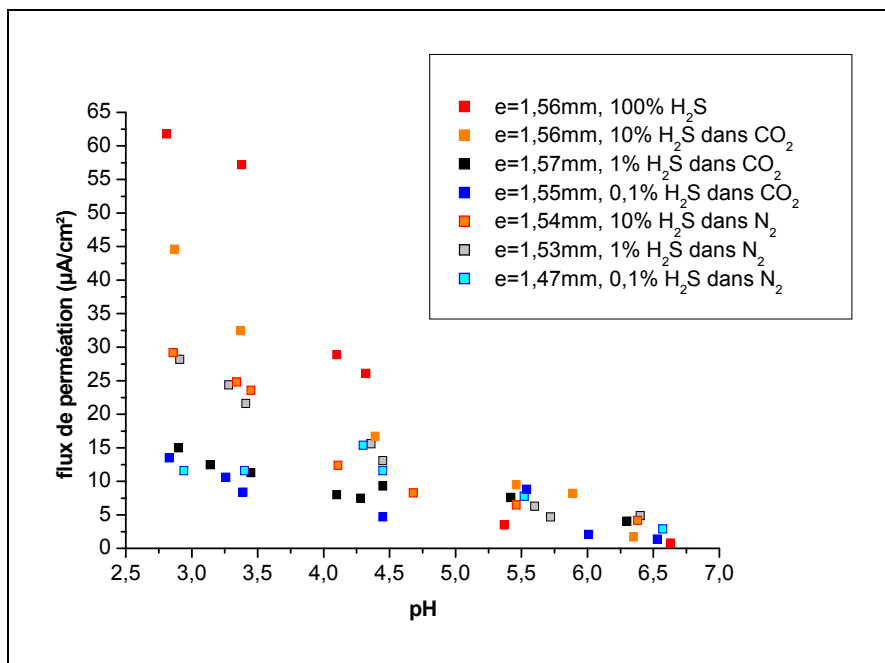


Figure 2 : Influence de la composition de la solution d'essai (pH et de la composition du gaz) sur les flux de perméation à travers les membranes de 1.5 mm.

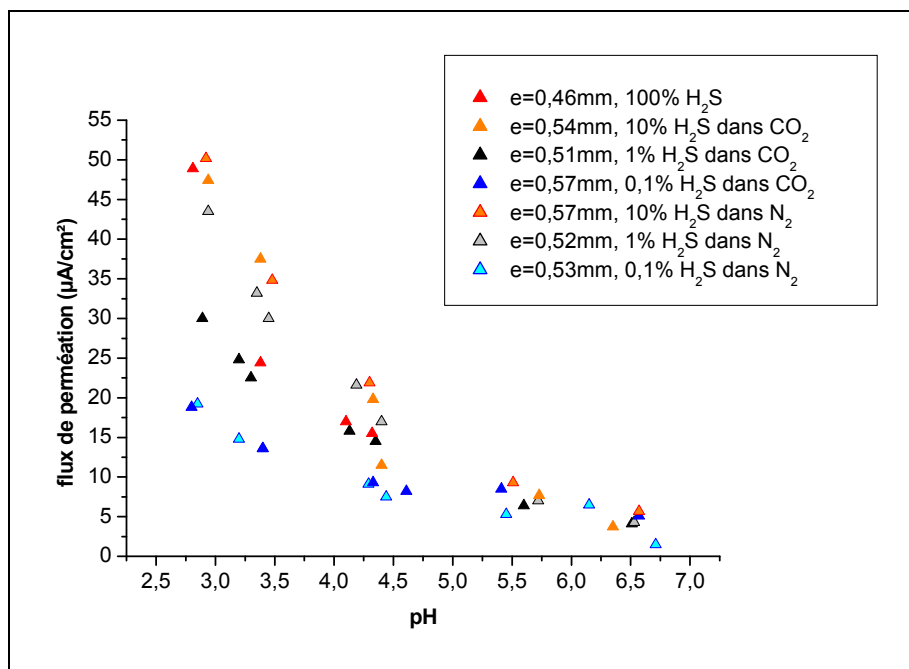


Figure 3 : Influence de la composition de la solution d'essai (pH et de la composition du gaz) sur les flux de perméation à travers les membranes de 0.5 mm.

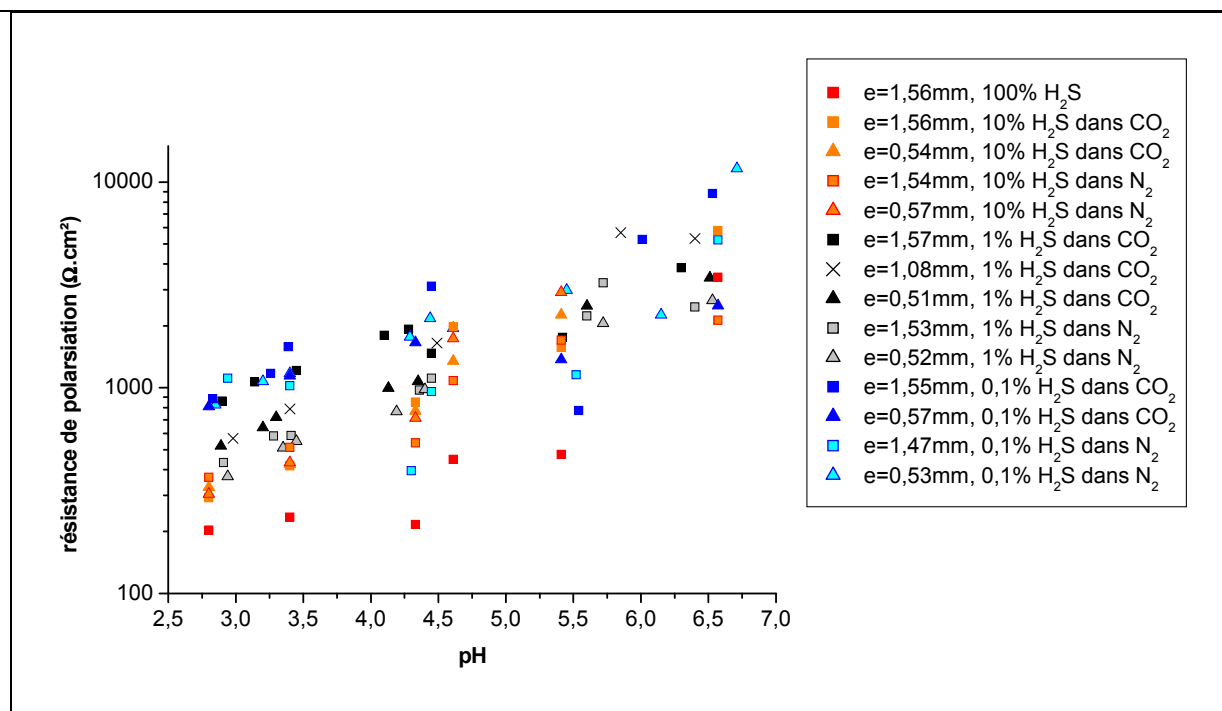


Figure 4 : Influence des conditions d'essai sur la résistance de polarisation

Il apparaît que le pH est un paramètre prépondérant dans le processus de perméation. Lorsque l'acidité diminue au delà d'un pH 5, nous pouvons considérer que tous les flux mesurés sont faibles, quelle que soit la pression partielle en H₂S et quelle que soit l'épaisseur de la membrane.

Lorsque l'acidité de la solution augmente, nous constatons une augmentation du flux de perméation. Néanmoins, cette augmentation est nettement plus marquée pour les essais réalisés sous 1 bar et 100 mbar H₂S, et s'estompe nettement sous 1 mbar H₂S.

Le courant de corrosion suit la même tendance : il augmente proportionnellement à la concentration en H⁺ dans la solution (Figure 4). On note également que pour un même pH, le courant de corrosion est plus faible pour les faibles pressions partielles en H₂S.

3.2. Influence de la composition du gaz

La teneur en H₂S du gaz dissous joue à la fois sur la vitesse de corrosion et sur le flux de perméation. Au delà de 10% H₂S, les vitesses de corrosion et flux de perméation sont les plus élevés. L'effet s'estompe nettement pour les teneurs inférieures à 1%. Mais dans tous les cas, les différences sont moindres ou nulles lorsque le pH est supérieur à 5 : dans ce cas, les vitesses de corrosion sont faibles, de même que les courants de perméation.

L'effet de la présence d'azote ou de CO₂ en complément de H₂S apparaît complexe : dans certaines conditions, le flux de perméation est plus élevé avec du CO₂ qu'avec N₂ (mélange à 10% H₂S, membrane de 1.5 mm), dans d'autres le flux est plus fort en présence de N₂ (mélange à 1% H₂S), et enfin, on trouve également des situations de flux équivalent entre les deux gaz (mélange à 0.1% H₂S, mélange à 10% H₂S et membrane de 0.5 mm). Il est possible que ces effets soient dus à des adsorptions compétitives entre H₂S et CO₂, qui ne sont plus observables en présence de N₂.

3.3. Rendement de perméation et impact de l'épaisseur

Pour chaque condition d'essai, le rendement de perméation peut être évalué comme le rapport entre le courant de perméation et le courant de corrosion. Nous constatons (Figure 5) une évolution linéaire de ces deux valeurs, traduisant bien que la réaction de corrosion est le moteur de la perméation.

Néanmoins, cette représentation permet également de mettre en évidence l'impact de l'épaisseur de la membrane : en effet, le rendement moyen pour une épaisseur de 0.5 mm est de 90%, alors qu'il commence à diminuer (73%) pour les membranes de 1,5 mm. Dans le premier cas nous devons être dans une situation de membrane mince, alors que les membranes de 1.5 mm commencent probablement à manifester un comportement de membrane épaisse.

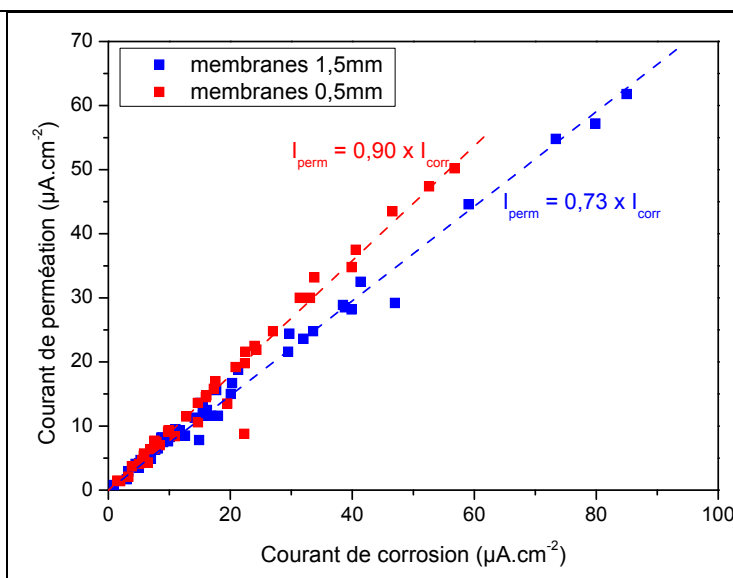


Figure 5 : Relation entre courant de perméation et courant de corrosion

Cet effet de l'épaisseur de membrane, et les situations de perméation forte (membrane mince) ou faible (membrane épaisse) peuvent être illustrés en traçant, pour chaque composition de gaz, le courant de perméation en fonction de l'inverse de l'épaisseur de la membrane. Comme décrit par Crolet [1], une évolution linéaire du flux avec l'inverse de l'épaisseur pour les membranes épaisses, puis une situation de flux constant pour les membranes minces (Figure 6) sont attendues.

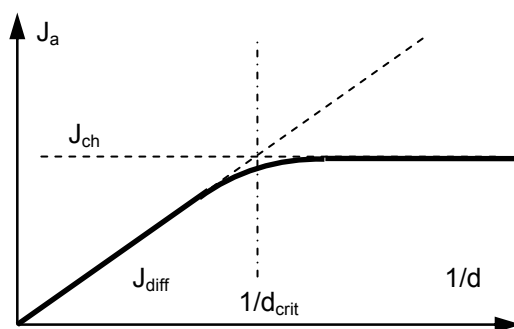


Figure 6 : Evolution du flux de perméation à travers la paroi en fonction de l'inverse de l'épaisseur (selon [1]).

Les résultats obtenus pour des membranes de 0.5, 1 et 1.5 mm testées sous 1% H₂S, et pour des membranes de 0.5 et 1.5 mm testées sous 10% H₂S sont présentés selon cette représentation (Figure 7).

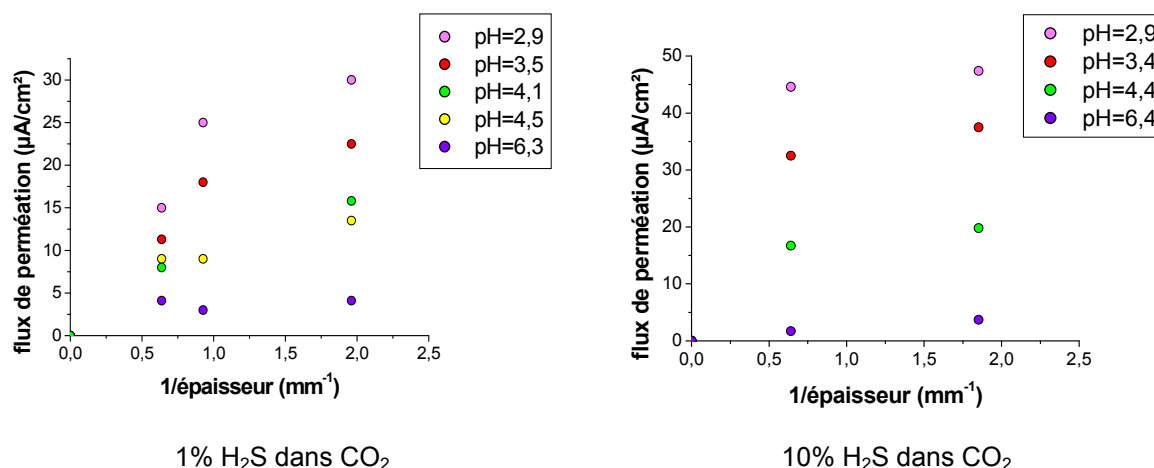


Figure 7 : Evolution du flux de perméation en fonction de l'inverse de l'épaisseur. Résultats expérimentaux.

L'effet de la composition du gaz sur la valeur de l'épaisseur critique (d_{crit}) est ici clairement illustré : pour la composition de gaz la moins sévère (1% H₂S) le régime de perméation est plus faible, et l'épaisseur critique peut être évaluée autour de 1mm. Lorsque la sévérité du milieu augmente (10% H₂S) le régime de perméation est plus fort et l'épaisseur critique est plus élevée, probablement au delà de 1.5 mm. Néanmoins, pour les pH au delà de 4.5, l'effet est moins net, avec des courants de perméation plus faibles.

3.4. Diagramme de sévérité SSC

La sévérité des milieux H₂S dépend pour l'essentiel de deux paramètres : le pH et la pression partielle d'H₂S. La fédération européenne de corrosion (EFC n°16) a publié un document [3] qui propose, en connaissant le pH et la pression partielle d'H₂S, de déterminer la sévérité au Sulfide Stress Cracking (fissuration sous contrainte en présence d'H₂S).

Les flux de perméation (en $\mu A/cm^2$) obtenus lors de ce travail expérimental ont été reportés sur ce diagramme (Figure 8 et Figure 9).

Nos résultats montrent bien les quatre domaines de sévérité du diagramme coïncident à des gammes de flux : plus le flux d'hydrogène est important, plus les conditions sont sévères.

En présence de CO₂, à partir de ces résultats, il est possible de proposer une échelle des risques de fragilité en fonction des flux de perméation mesurés :

- risque négligeable : < 7 $\mu A/cm^2$
- risque faible : de 7 à 10 $\mu A/cm^2$
- risque intermédiaire : de 10 à 15 $\mu A/cm^2$
- risque sévère : > 15 $\mu A/cm^2$

En présence de N₂ par contre, et pour de teneurs en H₂S supérieures à 0,1 Bar, nous constatons que les domaines sont décalés vers le bas. Autrement dit, la sévérité est moins forte qu'en présence de CO₂.

Ces deux échelles de sévérité, notamment celle avec le CO₂ car plus proche de la réalité pétrolière, sont très utiles car elles permettent de situer l'agressivité du milieu en fonction des deux paramètres les plus influant que sont le pH et la pression partielle d'H₂S.

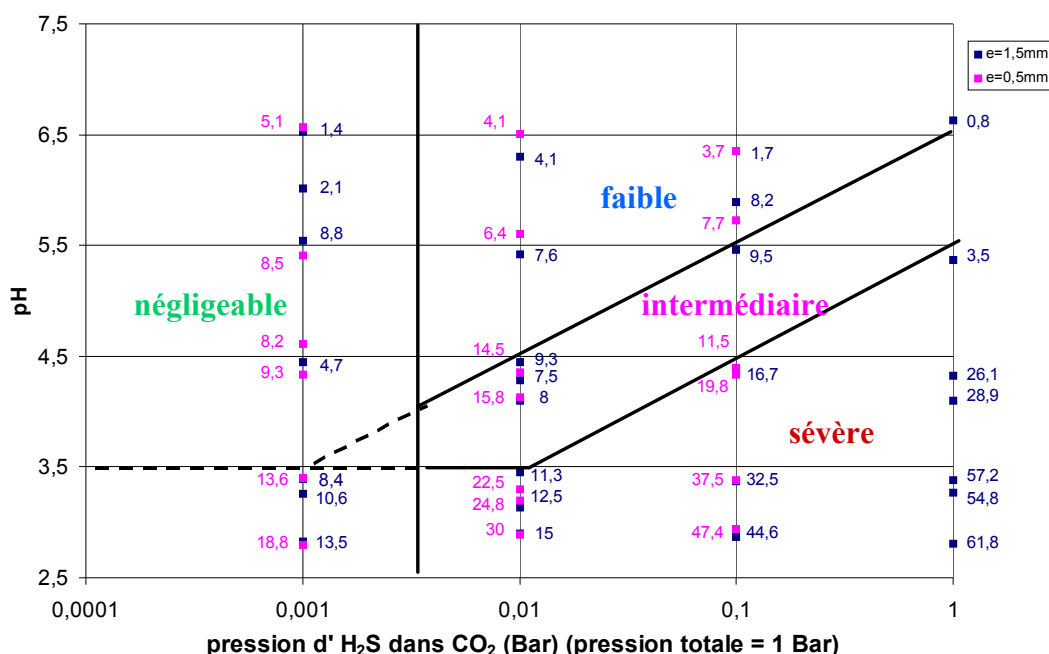


Figure 8 : Diagramme de sévérité SSC selon l'EFC16 [3] et flux de perméation pour des mélanges H₂S/CO₂.

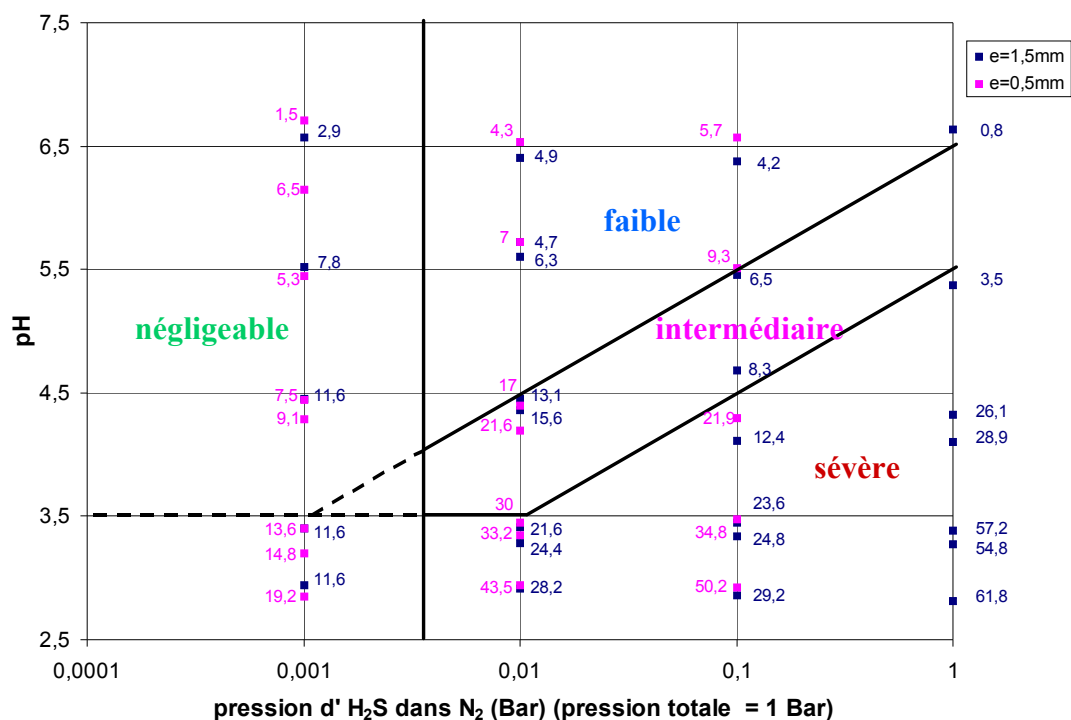


Figure 9 : Diagramme de sévérité SSC selon l'EFC16 [3] et flux de perméation pour des mélanges H₂S/N₂.

Conclusion

Cette étude a permis de quantifier les flux de perméation d'hydrogène à travers des échantillons de fer Armco en fonction de trois paramètres principaux : le pH, la teneur en H₂S du gaz dissous et l'épaisseur de la membrane.

Les résultats obtenus ont confirmé que pour les fortes teneurs en H₂S ($\geq 10\%$) et pour les pH inférieurs à 4,5, la situation de flux constant (membrane mince) était observée jusqu'à au moins une épaisseur de membrane de 1,5 mm. Au contraire, pour des teneurs plus faibles en H₂S ($\leq 1\%$) le régime de perméation est plus faible, et la dépendance du flux de perméation avec l'épaisseur de membrane selon les lois de Fick est vérifiée jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 1 mm.

Par ailleurs, pour les membranes minces (au sens de la perméation) de 0,5 mm, les rendements de perméation observés sont proches de 100% même pour les teneurs les plus faibles en H₂S. Dans ces conditions, toute trace d'H₂S est donc susceptible de générer un flux d'hydrogène important si la corrosion n'est pas inhibée.

Enfin, les valeurs des flux de perméation mesurés au cours de ce travail ont été confrontés au diagramme de sévérité SSC établi par l'EFC [3]. Il apparaît une très nette corrélation entre les domaines de sévérité et les valeurs des flux de perméation, les flux les plus élevés correspondant aux domaines de plus grande sévérité.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Jean Louis Crolet pour les fructueuses discussions sur le sujet. Nous adressons également tous nos remerciements à René Antano Lopez et Michel Jérôme pour leur bénéfique collaboration, ainsi qu'à Carole Scomparin et Gilbert Parrain pour la réalisation des essais.

References

- [1] J.L. Crolet, Réinterprétation des mesures de perméation d'hydrogène, La Revue de Métallurgie, vol. 98 n°5, pp. 501-518 (2001).

- [2] J.L. Crolet, Vers un mécanisme unifié des diverses manifestations de l'hydrogène en corrosion aqueuse des aciers, La Revue de Métallurgie, vol. 101 n°12, (2004).
- [3] "Guidelines on materials requirements for carbon and low alloy steels for H₂S-containing environments in oil & gas production", European Federation of Corrosion pub. 16, (London UK; The Institute of Materials, 1995).
- [4] J.O.M. Bockris, J. McBreen, L. Nanis, Journal of the Electrochemical Society, vol. 112 n°10, 1025 (1965).
- [5] A.N. Frumkin, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol.3, P. Delahay editor, Interscience Publishers Inc., New York, p. 287 (1963).
- [6] P. Manolatos, M. Jerome, A thin palladium coating on iron for hydrogen permeation studies, Electrochimica Acta, vol. 41 n°3, p. 359 (1996).
- [7] M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates, Journal of the Electrochemical Society, vol. 111 n°5, p. 619 (1964).