



Université Claude Bernard



# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **14 décembre 2021**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur BASILICO Edoardo**

Titre de la thèse : « *Etude de la protectivité des dépôts de corrosion sur acier peu allié en milieu aqueux contenant du CO<sub>2</sub>* »

## Résumé



Ce travail de thèse concerne l'étude de la protectivité des dépôts de corrosion sur l'acier au carbone immergé dans un milieu aqueux contenant du CO<sub>2</sub>. Le comportement de couche de corrosion est un paramètre important pour évaluer les risques associés à une corrosion uniforme de la surface des aciers au carbone. Toutefois les conditions et les mécanismes qui peuvent engendrer cette protectivité de la couche sont encore mal compris et font l'objet de discussions dans les travaux de la littérature.

L'acier au carbone est un matériau souvent utilisé parce qu'il combine d'excellentes propriétés mécaniques à des coûts bas de production. Pourtant, dans de nombreux environnements aqueux, l'acier au carbone est très sensible à la corrosion uniforme et donc une stratégie de contrôle de cette corrosion est nécessaire pour préserver les structures industrielles et éviter des accidents. Des mesures pour réduire l'impact de la corrosion sont particulièrement essentielles dans les milieux aqueux contenant du CO<sub>2</sub> dissout, car ce gaz acidifie et augmente l'agressivité de la solution. Ce milieu est fréquemment rencontré dans différents domaines industriels, notamment, dans la géothermie, dans les procédés de bio-raffinage et dans de nouvelles technologies comme la capture, le stockage, le transport et la valorisation du CO<sub>2</sub>. Une couche des produits de corrosion se forme spontanément à la surface de l'acier au carbone et cette couche dépend de conditions liées à la composition chimique de la solution, son pH, de la température et la pression partielle de CO<sub>2</sub>. Cette couche de produits de corrosion peut réduire fortement la vitesse de corrosion en offrant une excellente protection à l'acier. Cette couche doit également être suffisamment stable pour éviter toutes formes de corrosion localisée. En conditions industrielles, la présence de contaminants dans la solution ou comme impuretés dans le dioxyde de carbone, peut être rencontrée et une meilleure compréhension de l'impact de ces contaminants sur les mécanismes de corrosion-protection est nécessaire.

Ce travail doctoral s'est concentré sur la protectivité d'une couche pseudo-passive de produits de corrosion. La pseudo-passivation induite par la couche des dépôts de corrosion est un processus spontané qui apparaît sous certaines conditions. Elle correspond à une situation où la vitesse de corrosion uniforme devient très faible. Cet état est observable grâce aux techniques électrochimiques classiques comme la résistance de polarisation linéaire (RPL), la mesure du potentiel d'abandon (OCP) et les techniques d'impédance électrochimique. L'apparition de la pseudo-passivité a lieu quand le potentiel d'abandon augmente rapidement et que la vitesse de corrosion uniforme diminue fortement au même moment [1–5].

La première partie de la thèse a eu comme objectif de trouver des conditions favorables pour la formation d'un dépôt de corrosion pseudo-passif sur un acier au carbone ferrito-perlitique à faible teneur en carbone.

Dans une première étape, la précipitation des carbonates de fer a été accélérée en utilisant de la laine de fer à l'intérieur de la cellule afin d'augmenter la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et donc la saturation de carbonate de fer dans la solution. Les conditions adoptées pour ces essais étaient les suivantes : pH 6.6,  $80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaCl}]=0.2\%$ . Toutefois cette solution s'est révélée peu fiable spécialement en vue d'étudier des contaminations avec des autres agents chimiques. Il a été préféré d'atteindre une valeur de saturation en carbonate de fer élevée en accroissant le pH de la solution à 6.8. Les autres paramètres de l'étude n'ont pas été changés.

Dans une seconde partie du travail de thèse, ces nouvelles conditions ont été efficaces pour former une couche des produits de corrosion pseudo-passive de façon efficace et récurrente. L'état pseudo-passive a été identifié en regardant l'augmentation de l'OCP et en analysant les diagrammes d'impédance électrochimique avec notamment l'apparition d'une deuxième constante de temps dans le spectre d'impédance à basse fréquence. La couche des produits de corrosion a une épaisseur d'environ  $10\ \mu\text{m}$  et est composé uniquement de sidérite  $\text{FeCO}_3$  (Figure 1). De la magnétite a été observée très localement entre la couche de sidérite et l'acier mais sans former un film en continu.

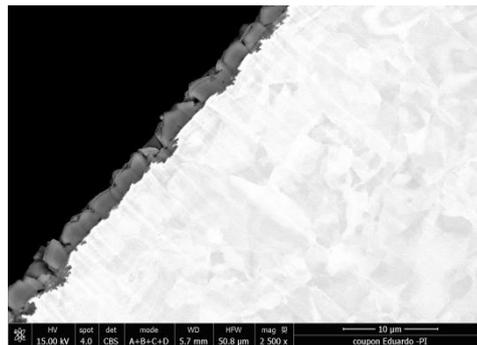


Figure 1 Couche des produits de corrosion pseudo-passive sur notre acier au carbone dans une solution aqueuse pH 6.8,  $80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaCl}]=0.2\%$  saturée par la  $\text{CO}_2$

Ces paramètres expérimentaux ont été retenus pour étudier l'état pseudo-passif et identifier les principaux mécanismes qui expliquent cette protectivité. En particulier les effets de polarisations cathodique et anodique ainsi que celui de la convection de la solution, ont été étudiés avec plusieurs techniques électrochimiques dont RPL, OCP et la spectrométrie d'impédance électrochimique, afin d'étudier les réactions en présence d'une couche des produits de corrosion.

Avant l'obtention de la pseudo-passivation, les spectres d'impédance réalisés après 24 heures d'immersion, montrent une forte réduction de la résistance de transfert de charge quand une surtension anodique est appliquée à l'électrode de travail et au contraire une augmentation de la résistance au transfert de charge a été observée quand la surtension était cathodique (Figure 2).

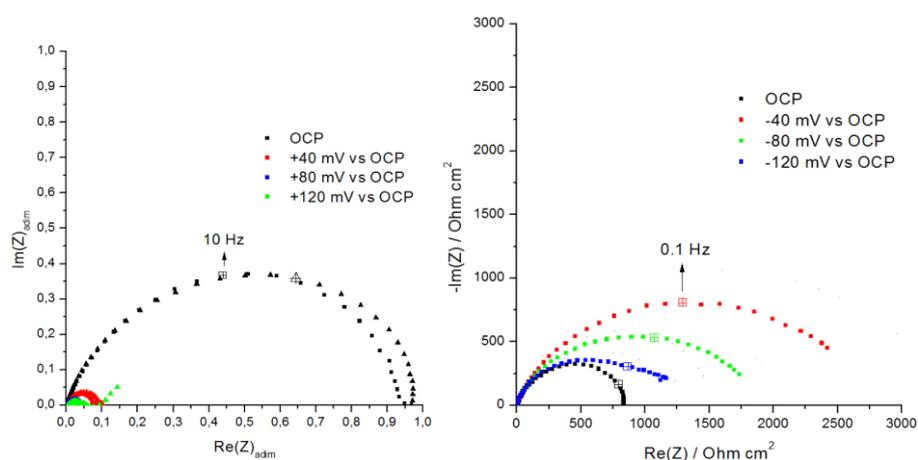


Figure 2 Spectres d'impédance dans une solution aqueuse pH 6.8,  $80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaCl}]=0.2\%$  saturée par la  $\text{CO}_2$ . A gauche impédance avec une surtension anodique, à droite une surtension cathodique.

Quand la même procédure est appliquée à l'état pseudo-passif, aucune variation de l'impédance se produit avec une surtension anodique. De plus, une convection élevée de la solution n'empêche pas la formation

d'une couche pseudo-passive et une augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode n'a pas d'effet sur la formation d'un dépôt de corrosion pseudo-passif.

L'analyse de l'évolution des spectres d'impédance a été utilisée pour proposer un modèle reproduisant les modifications des réactions électrochimiques pendant la pseudo-passivation. Le modèle est décomposé en deux phases : avant la pseudo-passivité, la protection contre la corrosion est expliquée avec un simple recouvrement du dépôt qui implique une réduction de la surface active. Après la pseudo-passivation, une limitation de la diffusion pour la réaction anodique se produit, cette limitation expliquant la protection additionnelle de l'état pseudo-passive.

La troisième partie de la thèse a concerné une contamination par l'oxygène du dioxyde de carbone. L'oxygène est un contaminant qui peut être rencontré dans plusieurs applications comme la capture et le transport du  $\text{CO}_2$ . Dans cette étude, une contamination de l'ordre de quelques centaines des ppb a été introduite lorsque l'acier au carbone est à l'état pseudo-passif. La présence d'oxygène dans la solution a produit des changements importants dans le processus de corrosion. En plus de la corrosion uniforme, des corrosions localisées sont apparues (Figure 3). Dans les zones caractéristiques de ces corrosions localisées, des analyses Raman nous ont permis de détecter que de nouvelles phases ont précipités comme la magnétite, la goethite et chukanovite. Un fort changement du potentiel d'abandon a été observé en introduisant l'oxygène lorsque l'acier est à état pseudo-passif (Figure 4). Également une fois que la contamination d'oxygène n'est plus présente dans le flux de  $\text{CO}_2$ , nous avons observé un retour des paramètres électrochimiques représentatifs de la pseudo-passivité.

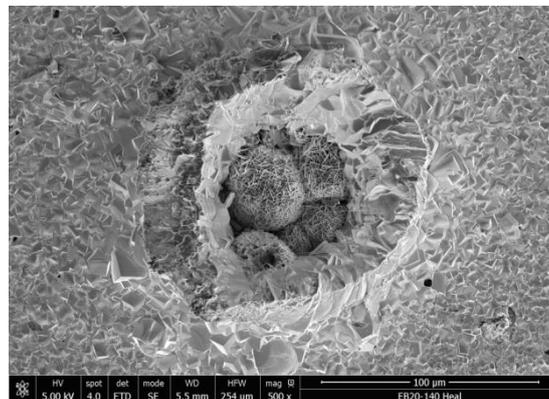


Figure 3 Morphologie de corrosion localisée formée dans une solution aqueuse pH 6.8, 80°C,  $[\text{NaCl}] = 0.2\%$  saturée par la  $\text{CO}_2$  avec une contamination d' $\text{O}_2$  de 171 ppb.

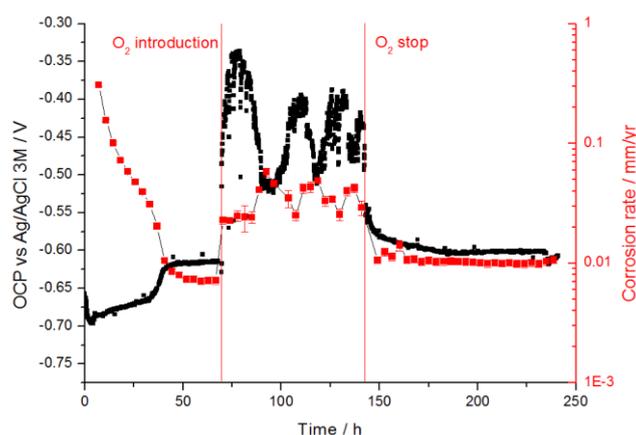


Figure 4 OCP et vitesse de corrosion dans une solution aqueuse pH 6.8, 80°C,  $[\text{NaCl}] = 0.2\%$  saturée par la  $\text{CO}_2$  avec une contamination d' $\text{O}_2$  de 171 ppb.

Des mesures de profondeur des piqures ont complété ce travail révélant que la croissance des piqures s'arrête lorsque que l'oxygène n'est plus présent, ces zones de corrosion localisée retrouvant une protection pseudo-passive.

Une proposition de mécanisme a été avancée en accord avec celui proposé par N.R. Rosli qui prend en compte la formation d'un couplage galvanique entre les zones les moins nobles où il y a appauvrissement en oxygène et des zones plus nobles du reste de la surface [6].

En date du 28 mai 2021, 2 publications issues de ce travail sont parues :

R.de Motte, E. Basilico, R. Mingant , J. Kittel, F. Ropital, P. Combrade, , S. Neicib,, V. Deydier, D. Crusset,, S. Marcelin, A study by electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis of corrosion product layers formed during CO<sub>2</sub> corrosion of low alloy steel, Corrosion Science, 2020, Volume 172 1 August Article 108666 <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108666>

E. Basilico, S. Marcelin, R. Mingant , J. Kittel, M. Fregonese, F. Ropital, The effect of chemical species on the electrochemical reactions and corrosion product layer of carbon steel in CO<sub>2</sub> aqueous environment: A review, Materials and Corrosion, 2021, 1, 16

<https://doi.org/10.1002/maco.202012118>

[Deux autres publications sont en cours de rédaction.](#)

## References

- [1] J.B. Han, D. Young, H. Colijn, A. Tripathi, S. Netic, Chemistry and Structure of the Passive Film on Mild Steel in CO<sub>2</sub> Corrosion Environments, Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (2009) U191-U194.
- [2] W. Li, B. Brown, D. Young, S. Nešić, Investigation of Pseudo-Passivation of Mild Steel in CO<sub>2</sub> Corrosion, Corrosion 70 (2014) 294–302.
- [3] J. Han, S. Nešić, Y. Yang, B.N. Brown, Spontaneous passivation observations during scale formation on mild steel in CO<sub>2</sub> brines, Electrochimica Acta 56 (2011) 5396–5404. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.053>.
- [4] J. Han, Y. Yang, S. Netic, B.N. Brown, Roles of passivation and galvanic effects in localized CO<sub>2</sub> Corrosion of mild steel, NACE - International Corrosion Conference Series 08332 (2008).
- [5] W. Li, B. Brown, D. Young, S. Nešić, Investigation of Pseudo-Passivation of Mild Steel in CO<sub>2</sub> Corrosion, Corrosion 70 (2014) 294–302. <https://doi.org/10.5006/0950>.
- [6] Nor Roslina Rosli, The Effect of Oxygen in Sweet Corrosion of Carbon Steel for Enhanced Oil Recovery, Ohio State, 2015.