

Etude du chargement en hydrogène dans les aciers

Le but de ce chapitre est d'étudier le chargement en hydrogène dans le fer pur en solution aqueuse saturée par différentes teneurs en H₂S et éventuellement polluée en continu par des traces d'oxygène à pression et température ambiantes. L'objectif principal est d'étudier l'effet de l'oxygène sur l'absorption de l'hydrogène dans l'acier en milieu H₂S, phénomène préalable à la fragilisation par l'hydrogène. La première partie de ce chapitre est consacrée à une étude bibliographique brève du chargement en hydrogène des aciers, dans le contexte de la production du pétrole et du gaz. Dans cette partie les mécanismes de chargement en hydrogène sont décrits, ainsi que les différents paramètres susceptibles d'affecter ce phénomène, y compris une pollution en continu par des traces d'oxygène. La seconde partie de ce chapitre concerne l'étude expérimentale. La perméation électrochimique s'est imposée comme méthode de choix pour l'étude du flux d'hydrogène au travers de la membrane métallique.

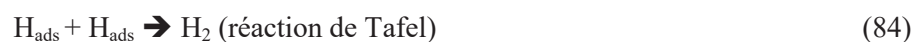
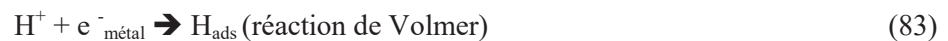
1 Etude Bibliographique

1.1 Introduction

L'interaction entre les matériaux métalliques et les environnements pétroliers riches en gaz acides (H_2S et CO_2) est bien souvent la cause de la détérioration de ceux-ci. La fragilisation par l'hydrogène est une des causes de ruptures souvent brutales des matériaux en service dans de tels environnements. Elle est liée au chargement en hydrogène dans l'acier. En effet, en milieu acide, les protons sont réduits à la surface de l'acier lors du processus de corrosion, et produisent de l'hydrogène qui peut s'introduire dans l'acier. Cette réaction de chargement est largement facilitée en présence de H_2S . L'absorption et la diffusion de l'hydrogène dans l'acier conduisent à une interaction entre ce dernier et la microstructure de l'acier et peuvent induire une dégradation des propriétés mécaniques de l'acier, parfois jusqu'à ruptures. Il existe dans la littérature de nombreux documents de synthèse qui décrivent le chargement en hydrogène dans les aciers [5,117,118]. Dans la première partie de ce chapitre consacrée à l'étude bibliographique du chargement en hydrogène dans les aciers, nous allons nous contenter de décrire l'essentiel des éléments utiles pour l'analyse de nos résultats expérimentaux.

1.2 Mécanisme de chargement de l'hydrogène dans l'acier

Lors du processus de corrosion des aciers en milieu acide, les réactions électrochimiques principales sont la dissolution anodique du fer et la réduction du proton. La réduction du proton telle que présentée au chapitre 3 n'est qu'une approche simplifiée du phénomène réel se déroulant à la surface de l'acier qui peut comprendre plusieurs étapes élémentaires. La première étape, de nature électrochimique, consiste en la réduction du proton en un atome d'hydrogène adsorbé (H_{ads}) à la surface de l'acier. Il s'agit de la réaction de Volmer (réaction (83)). Cet atome d'hydrogène adsorbé, qui se présente en fait très probablement sous une forme de complexe adsorbé, éventuellement sulfuré, peut ensuite subir plusieurs réactions. Il peut par exemple se combiner avec un hydrogène adsorbé voisin et dégager du dihydrogène selon la réaction de Tafel, purement chimique (réaction (84)). Mais cet hydrogène adsorbé peut aussi interagir avec un proton en solution suivant la réaction (réaction (85)) pour former également du dihydrogène (réaction d'Heyrovsky). Ces deux réactions donnent lieu à la formation de dihydrogène en surface de l'acier, qui est d'abord présent à l'état dissous dans le milieu liquide, puis très rapidement sous forme gazeuse en raison de la faible solubilité de l'hydrogène dans l'eau. Néanmoins, une autre voie est possible pour l'hydrogène, cette fois vers le métal (réaction (86)) : c'est le phénomène de chargement.





Ce m\acute{e}canisme traditionnel de transfert de l'hydrog\`ene dans l'acier peut \^etre r\`esum\`e sur le sch\`ema ci-dessous [119].

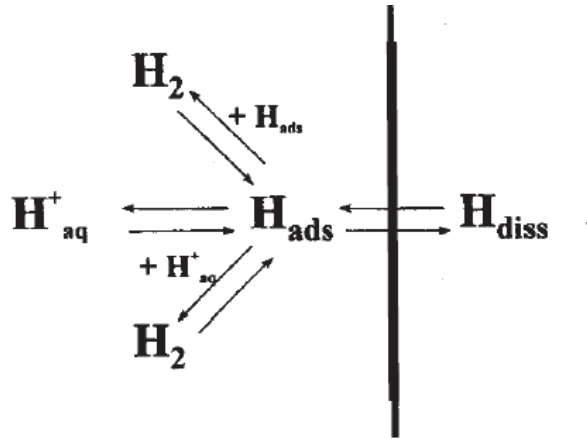


Figure 68 : M\acute{e}canisme classique de r\`eduction du proton suivie de la recombinaison ou de l'absorption de l'hydrog\`ene par l'acier [118].

Certains chercheurs ont toutefois envisag\`e un autre m\acute{e}canisme de transfert de l'hydrog\`ene dans l'acier [120–123]. Ils consid\`erent la p\`en\`etration directe du proton depuis la solution de chargement jusque dans l'acier :



Cette r\`eaction pourrait se produire directement ou plus vraisemblablement par l'interm\`ediaire d'un complexe adsorb\`e instable qui pourrait r\`eagir avec le proton en solution et favoriser ensuite son introduction dans l'acier.

1.3 Effet du H₂S sur le chargement en hydrog\`ene dans l'acier

De nombreux auteurs ont \xe9tudi\`e les effets de la pr\`esence de certaines esp\`eces hydrog\`enantes en solution, et ont constat\`e une augmentation significative du chargement en hydrog\`ene dans les m\`etaux en pr\`esence de ces compos\`es [81,119,123–125]. Par exemple, les \xe9tudes de Zakroczymski sur l'effet du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du s\`el\`enium et du tellurium [124] ; celles de Bockris sur l'effet des ions cyanure et iodure [119]; les travaux de Berkowitz et Horowitz ; et aussi de Le Boucher pour les effets du H₂S [81,123]. Le H₂S fait donc partie de ces esp\`eces favorisant significativement le chargement en hydrog\`ene dans les aciers [95,121,122,126–131]. Trois grandes th\`eories existent dans la litt\`erature sur le chargement en hydrog\`ene dans les aciers et sur l'effet du H₂S. Une premi\`ere th\`eorie selon laquelle l'H₂S empoisonnerait la surface de l'acier en limitant la r\`eaction de recombinaison de

l'hydrogène adsorbé (réaction (84)) a été postulée pour expliquer cet effet sur la pénétration de l'hydrogène dans l'acier [119,125]. Cette théorie a toutefois été contredite par des expériences de perméation qui ont montré le caractère réversible du processus d'entrée de l'hydrogène dans l'acier.

La seconde théorie développée par Frumkin est le mécanisme d'entrée directe de l'hydrogène de type effet tunnel [132]. Il s'avère toutefois difficile avec ce mécanisme d'expliquer l'effet des ions en solution.

La troisième hypothèse acceptée de nos jours est l'action directe des certains adsorbats (sulfurés par exemple) qui peuvent former un complexe intermédiaire plus favorable à la pénétration de l'hydrogène dans l'acier que l'hydrogène adsorbé seul [121–123,133]. Ces adsorbats sulfurés peuvent être considérés comme des catalyseurs d'une réaction cathodique protonique, favorisant l'adsorption du proton. Crolet a ainsi proposé un mécanisme pour les milieux H₂S combinant l'effet des adsorbats sulfurés et le mécanisme de transfert direct de proton (87) conformément aux réactions suivantes :



Ces réactions sont illustrées sur la Figure 69.

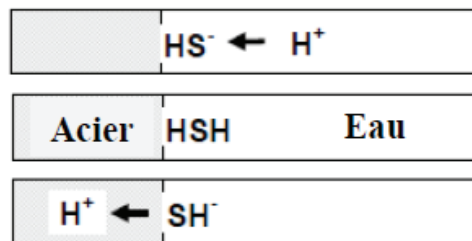


Figure 69 : Illustration de la catalyse du transfert de protons par des adsorbats de sulfure HS⁻ [5]:

Ainsi comme explicité plus haut, l'H₂S peut être considéré comme un promoteur d'entrée de l'hydrogène dans le métal, qui n'entrave pas la réaction de recombinaison (Tafel) mais se produit en parallèle à celle-ci. Cette étape de transfert entre la surface et la subsurface est par ailleurs réversible, si bien que lorsque la concentration en hydrogène dissous dans l'acier devient grande par rapport à la teneur (ou à l'activité chimique) en hydrogène dans la solution de chargement (ou milieu corrosif), il y a dégazage, comme constaté expérimentalement par Crolet [134].

En résumé, l'étude du mécanisme de chargement de l'hydrogène dans l'acier montre que les espèces adsorbées en surface et leurs capacités à interagir avec les protons semblent jouer un rôle capital sur le chargement. La nature des espèces adsorbées doit donc avoir un effet important sur le chargement. Ainsi, la présence de certaines espèces hydrogénantes en solution telles que H₂S, H₃AS, H₃P, HSCN,

sont de nature à favoriser le chargement en hydrogène de l'acier, non seulement à cause de leur caractère acide mais surtout parce que ce sont des espèces qui s'adsorbent facilement à la surface de l'acier et peuvent former des complexes instables avec l'hydrogène. L' H_2S n'empêche pas la recombinaison de l'hydrogène sur la surface du métal, ou du moins n'est pas à lui seul capable d'expliquer le flux important d'hydrogène absorbé par l'acier en sa présence. Le chargement en hydrogène des aciers en milieu H_2S , est ainsi fortement lié aux espèces présentes en surface (adsorbats sulfurés comme H_2S^- , $\text{HS}^- \dots$), et peut donc être influencé par l'adsorption d'autres espèces à la surface ou une adsorption compétitive entre les adsorbats sulfurés et d'autres espèces adsorbées. Il est de ce fait tout à fait légitime de se demander si l'oxygène est susceptible de modifier les espèces adsorbées.

1.4 Autre paramètres influençant le chargement en hydrogène des aciers en milieu H_2S

Outre l'effet des adsorbats sulfurés évoqués aux paragraphes précédents, et par conséquent tous les paramètres physicochimiques intervenant sur le phénomène d'adsorption (pH, T, $P_{\text{H}_2\text{S}}$...), d'autres paramètres peuvent influencer la pénétration de l'hydrogène dans l'acier. En effet, il a été montré que le chargement en hydrogène dans l'acier est fortement lié aux réactions se déroulant à l'interface métal/électrolyte. De ce fait, tout processus susceptible de modifier cette interface peut modifier l'absorption de l'hydrogène. La cinétique des réactions à la surface notamment la réduction du proton et/ou du H_2S joue un rôle important puisque le chargement nécessite de toute façon une étape préalable de réduction d'une espèce hydrogénée (H^+ , H_2O , $\text{H}_2\text{S} \dots$). La présence des dépôts de corrosion peut également modifier l'absorption de l'hydrogène. Comme montré au chapitre précédent sur la corrosion en milieu H_2S , plusieurs types de sulfures de fer différents de par leurs morphologies et leurs propriétés physicochimiques sont susceptibles de se former (mackinawite, pyrite, pyrrhotite...). La présence d'un type de dépôt ou d'un autre, une présence simultanée de plusieurs dépôts, la nature du dépôt (porosité, effet protecteur, épaisseur, conductivité ...) sont des facteurs susceptibles d'influencer la pénétration de l'hydrogène dans l'acier. Par ailleurs, le caractère conducteur de certains dépôts de sulfure, qui sont donc susceptibles d'être le lieu de la réaction cathodique (réduction du proton), qui ne se produit plus sur l'acier, et qui doit alors très certainement ne plus permettre l'entrée d'hydrogène dans l'acier. Pour l'étude du chargement de l'hydrogène dans l'acier, il est donc nécessaire de bien maîtriser les conditions de formation des produits de corrosion, puisque le processus de perméation est très dépendant de ce paramètre.

1.5 Impact de l'oxygène

Dans les chapitres précédents nous avons observé les effets suivants d'une pollution par l'oxygène :

- Augmentation de la vitesse de corrosion.

- Modification de la chimie de la solution avec notamment diminution du pH et formation de certaines espèces soufrées parmi lesquelles les ions sulfates, thiosulfates, sulfites, et le soufre élémentaire.
- Modification de la nature et des caractéristiques morphologiques du dépôt de corrosion.

L'augmentation de la vitesse de corrosion observée en présence de O_2 et présentée au chapitre 3, signifie une augmentation des réactions cathodiques, dont la réduction des protons ; ce qui doit à priori se traduire par une augmentation du chargement en hydrogène du moins pour les membranes minces où il est montré que tout l'hydrogène produit par la réaction cathodique entre dans l'acier [131].

Les produits de la réaction entre H_2S et O_2 observés et présentés au chapitre 2, pourraient bien modifier le processus d'absorption de l'hydrogène dans l'acier. Une étude de Abd Elhamid et *al.*, sur l'effet du thiosulfate et du sulfite sur la vitesse de perméation de l'hydrogène dans le fer soutient cette hypothèse [135]. Il ressort de cette étude que le courant de perméation de l'hydrogène dans l'acier en milieu légèrement acide est augmenté en présence de thiosulfate et de sulfite, mais il est moins marqué dans le cas du sulfite que dans celui du thiosulfate. Il en est de même de la baisse de pH observée. Il a en effet été démontré que la perméation en hydrogène augmente lorsque le pH diminue ; on s'attendrait bien à une augmentation de la perméation en présence de O_2 [128,136].

Puisque le chargement de l'hydrogène dans l'acier en milieu H_2S est lié à la nature des adsorbats sulfurés, on peut donc se demander ce qui adviendrait si la présence de O_2 modifie la nature des espèces adsorbées. En effet, les nouvelles espèces soufre-oxygène formées en solution pourraient s'adsorber de manière compétitive avec les adsorbats sulfurés, et qui pourrait affecter les mécanismes d'absorption de l'hydrogène dans l'acier.

La modification des dépôts de corrosion doivent aussi certainement avoir un impact sur la perméation d'hydrogène, sans qu'on puisse à priori savoir dans quel sens.

1.6 Conclusion intermédiaire

Cette étude bibliographique sur le chargement de l'hydrogène dans l'acier a montré que le processus de chargement de l'hydrogène dans l'acier est fortement lié au phénomène d'adsorption à l'interface métal/électrolyte. Il est montré également que le milieu corrosif, les paramètres physicochimiques (T, pH, P_{H_2S} , ...) et la présence d'autres espèces capables de s'adsorber sur la surface de l'acier peuvent interférer sur l'absorption de l'hydrogène dans l'acier. Le flux d'hydrogène dans l'acier est aussi modifié par la présence et la nature des dépôts de corrosion. Ainsi, puisque la présence simultanée d'oxygène et de H_2S conduit à plusieurs espèces en solution et modifie ainsi fortement la composition du milieu corrosif, le pH, les dépôts de corrosion, la nature des adsorbats et aussi les mécanismes de corrosion, on peut s'attendre à ce que la présence d'oxygène influence la pénétration de l'hydrogène dans l'acier. On se propose de l'étudier expérimentalement dans la partie suivante du rapport.

2 Etude expérimentale

La perméation d'hydrogène est une méthode expérimentale de choix pour l'étude de la fragilisation par l'hydrogène des aciers. Elle a été utilisée pour mesurer le flux d'hydrogène traversant des membranes d'acier dans de nombreux milieux et pour un grand nombre de métaux. La méthode électrochimique la plus couramment utilisée a été mise au point par Devanathan et Stachurski, dans le but d'étudier la diffusion et la solubilité de l'hydrogène dans le palladium [106]. Elle consiste à exposer une des faces de la membrane métallique à un milieu hydrogénant et à mesurer le flux d'hydrogène traversant la membrane par mesure du courant d'oxydation de l'hydrogène à la face de sortie de la membrane. La perméation électrochimique s'effectuant en solution aqueuse, elle est limitée aux essais réalisés à des températures proches de la température ambiante (sauf à réaliser les essais dans un système permettant de travailler sous pression). Il est d'usage de déposer une couche de palladium sur la face de sortie de la membrane afin de faciliter l'extraction anodique de l'hydrogène sur la face de sortie et d'obtenir des courants anodiques significativement supérieurs à ceux mesurés avant le début du chargement (bruit de fond) [137].

Un schéma de principe simplifié montrant les étapes de la perméation électrochimique est présenté sur la Figure 70.

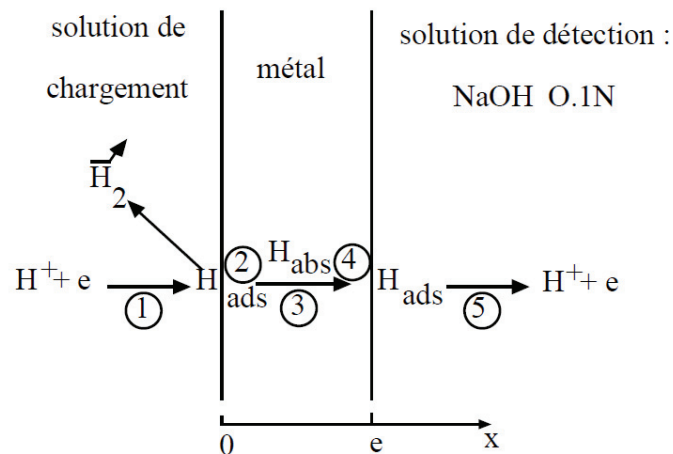


Figure 70 : Les étapes de la perméation électrochimique : 1= adsorption ; 2= absorption ; 3=diffusion ; 4= adsorption ; 5= désorption.

2.1 Montage et protocole expérimentaux

Les mesures de perméation ont donc été effectuées en utilisant la technique électrochimique avec une cellule du type Devanathan-Stachurski [106]. Le montage expérimental est composé de deux cellules jumelles séparées par une membrane métallique. Les cellules sont équipées d'une double enveloppe

afin de maintenir la température à $24 \pm 2^\circ \text{C}$ par circulation de fluide caloporteur et les essais sont effectués à pression atmosphérique (Figure 71).

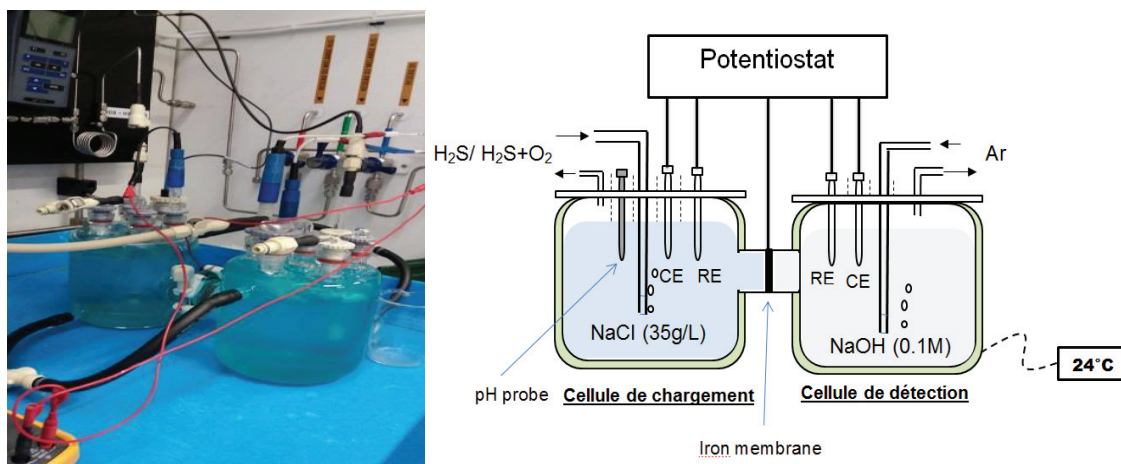


Figure 71 : Montage de perméation électrochimique (Montage type Devanathan et Stachurski).

La membrane est constituée de fer pur (99,5 %) dont la composition a été donnée dans le Tableau 8 du précédent chapitre. Les membranes sont des disques minces de 57 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur, avec une languette de 7 x 7 mm utilisée pour la connexion électrique. Après usinage, ces membranes ont été traitées thermiquement sous vide à 900°C pendant 30 minutes afin de réduire les défauts métallurgiques tels que les dislocations, et limiter ainsi les effets de piégeages. L'épaisseur de la membrane de fer de 0,5 mm, est aussi mince que possible afin de favoriser un contrôle par le chargement en face d'entrée au détriment de la diffusion dans le métal. La surface exposée est d'environ 17 cm^2 des deux côtés. La face de sortie est recouverte de palladium selon des procédures bien établies [137]. Dans de telles conditions d'épaisseur et d'environnement, on considère que la perméation est principalement régie par des réactions à la face d'entrée minimisant l'impact de la diffusion de l'hydrogène [121,124,131,136,138].

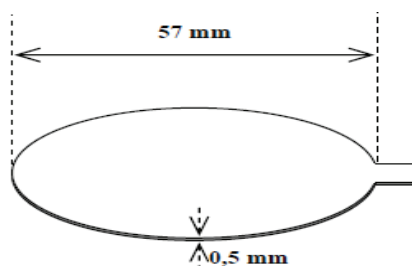


Figure 72 : Membrane de perméation.

La cellule de chargement contient la solution d'essai, qui est principalement une solution aqueuse de NaCl (35 g/L) (solution-modèle) saturé en H_2S à différentes teneurs entre 1 bar et 1 mbar. L'impact de

la pollution par l'oxygène a été étudié avec une teneur de 13 mbar, correspondant à environ 500 ppb en masse de O₂ dissous à l'équilibre. La cellule de détection contient une solution décimolaire d'hydroxyde de sodium sous bullage d'argon. Comme décrit au chapitre 4, la face d'entrée de la membrane de fer est utilisée pour des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) avec la membrane de fer comme électrode de travail, une électrode de référence en Ag/AgCl et une grille de platine comme électrode auxiliaire. La face de sortie de la membrane exposée à la solution désaérée de soude est polarisée à un potentiel anodique de 250 mV par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO (1M KOH) soit environ 390 mV par rapport à ESH, fournissant ainsi une mesure directe du flux d'hydrogène à travers la membrane de fer pur. Une électrode de platine est également utilisée comme contre électrode. Des précautions spécifiques (branchement particulier) présentées en annexe ont été prises pour éviter les interférences entre les mesures électrochimiques effectuées simultanément des deux côtés de la membrane.

Quatre teneurs en H₂S dans la phase gazeuse, avec éventuellement de l'oxygène, ont été testées :

- 1 bar H₂S
- 0,1 bar H₂S dans N₂
- 0,01 bar H₂S dans N₂
- 1 mbar H₂S dans N₂.

Pour chacun des essais, un bullage de gaz d'essai d'un débit d'environ 20 mL/min est maintenu tout au long de l'essai.

2.2 Résultats des essais de perméation sous 1 bar de H₂S avec et sans O₂

Afin de vérifier la reproductibilité des mesures de perméation électrochimiques, 5 séries d'essais ont été réalisées dans la solution-modèle (solution de NaCl 35 g/L) sous 1 bar d'H₂S. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 73. On observe sur les transitoires de perméation qu'après 40 h de test, on obtient des densités de courant de perméation J_{perm} comprises entre 41 et 48 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, soit une dispersion de l'ordre de 10 %. En présence d'oxygène, la dispersion est un peu plus élevée et augmente avec le temps d'immersion pour atteindre environ 20 % après 600 heures.

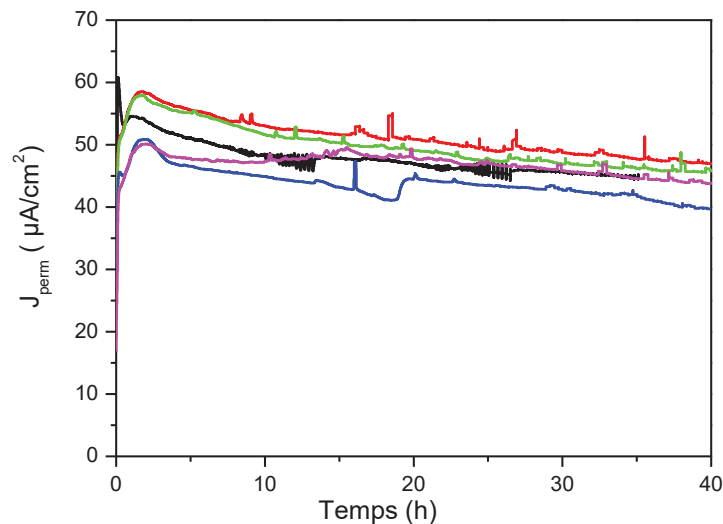


Figure 73 : *Reproductibilité des mesures de perméation dans une solution de NaCl 35 g/L sous 1 bar de H₂S.*

Les effets de l'oxygène sur la perméation à travers une membrane de fer pur dans une solution de NaCl sous 1 bar H₂S sont illustrés sur la Figure 74. Les intervalles de confiance tracés sur cette figure correspondent aux valeurs de 10% (sans O₂), et entre 10 et 20% (avec O₂) déterminées à partir des tests de reproductibilité. Comme expliqué au chapitre 4, les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées périodiquement sur la face d'entrée de la membrane, et simultanément avec les mesures de perméation d'hydrogène (sur la face de sortie). Ceci explique l'impression visuelle du bruit périodique sur les transitoires de perméation.

Pendant les cent premières heures de l'essai, les différences entre les courants de perméation mesurés avec ou sans pollution par l'oxygène restent inférieures aux incertitudes de mesure. Les effets de l'oxygène peuvent donc être considérés comme négligeables ou faibles durant cette période. Cependant, après 200 h, une diminution linéaire de la densité de courant de perméation d'hydrogène est observée en présence de O₂, alors qu'elle est stable autour de 40 µA/cm² dans la condition de référence sans O₂. Après 620 heures d'essais, les densités de courant de perméation sont respectivement de 39 et 19 µA/cm² dans les solutions sans et avec traitement par oxygène. Cette tendance est reproductible pour les quatre séries de tests qui ont été effectuées dans ces conditions. Cette diminution du courant de perméation est quelque peu inattendue, notamment au regard de l'évolution du pH des solutions. En effet, comme illustré à la figure 12 du chapitre 3, la solution d'essai traitée simultanément avec l'oxygène et l'H₂S, voit son pH passer de 4.3 après 1 jour d'essai à 3,2 après 25 jours. Au contraire, pour le test sans pollution par l'oxygène, le pH reste à la valeur de saturation en sulfure de fer (pH 4,4) sur toute la durée de l'essai. L'augmentation de l'acidité de la solution devrait normalement avoir l'effet inverse, avec une augmentation de la densité de courant de perméation [124,136].

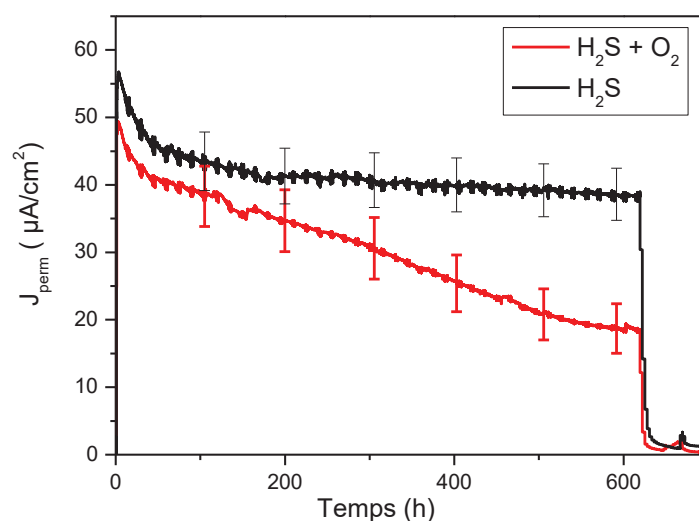


Figure 74 : Courbes de perméation dans une solution de NaCl 35 g/L sous 1 bar de H_2S , avec et sans oxygène.

Afin de mieux comprendre les causes de cette diminution de la perméation d'hydrogène en présence d' O_2 , ces résultats ont été comparés aux mesures électrochimiques réalisées sur la face d'entrée. En effet grâce aux mesures de SIE analysées au chapitre 4, les évolutions temporelles des densités de courant de corrosion pour les essais avec et sans oxygène sont disponibles (figure 56 et figure 59 du chapitre 4), et peuvent être comparées aux densités de courant de perméation. Ces comparaisons sont présentées sur les Figure 75 et Figure 76. Pour les deux tests (avec et sans O_2), le rendement de la perméation (E_{perm}) calculé comme le rapport entre le courant de perméation J_{perm} et le courant de corrosion J_{corr} (égal au courant cathodique) a également été calculé et tracé. Pour l'essai sans O_2 , nous constatons une remarquable égalité entre la densité de courant de corrosion et la densité de courant de perméation d'hydrogène, soit un rendement de 100 % (Figure 75). Ce résultat est une preuve évidente que la réaction cathodique impliquée dans ce système consiste uniquement en une réduction des protons et que le rendement de chargement est proche de 100%, ce qui signifie que 100% de l'hydrogène produit par la réaction cathodique entre dans l'acier. Ce type de comportement est typique dans de tels systèmes, à condition qu'il n'y ait pas de limitation diffusionnelle d'hydrogène dans le métal, ce qui nécessite que l'épaisseur de la membrane soit suffisamment mince, comme c'est le cas dans nos essais [121,122,131]. Cette comparaison offre également une validation directe de la cohérence du modèle d'impédance développé au chapitre 4, confirmant la validité de l'évaluation de la densité de courant de corrosion.

Par contre, pour les essais réalisés avec une pollution par O_2 , un écart net est observé après quelques jours d'essai entre la densité de courant de corrosion et la densité de courant de perméation (Figure

76). Alors que le rendement de perméation est proche de 100% en début d'essai, il diminue linéairement jusqu'à 12% après 26 jours d'exposition.

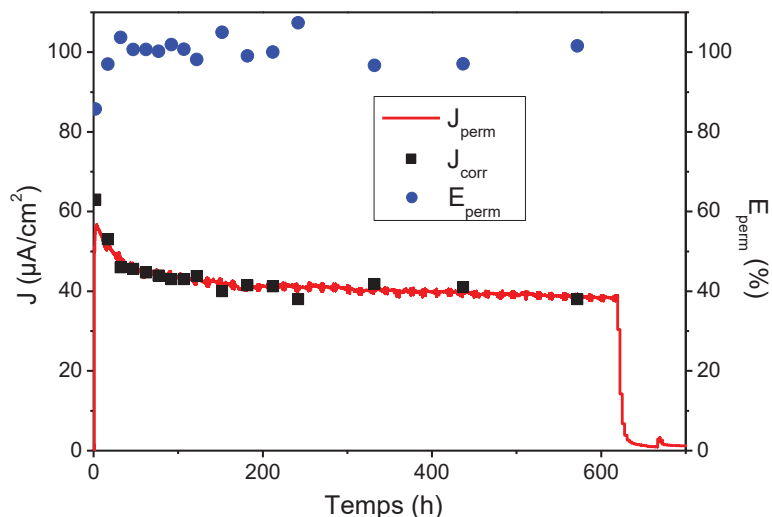


Figure 75 : Comparaison entre J_{corr} et J_{perm} et évolution avec le temps du rendement de perméation, E_{perm} pour le test en absence O_2 .

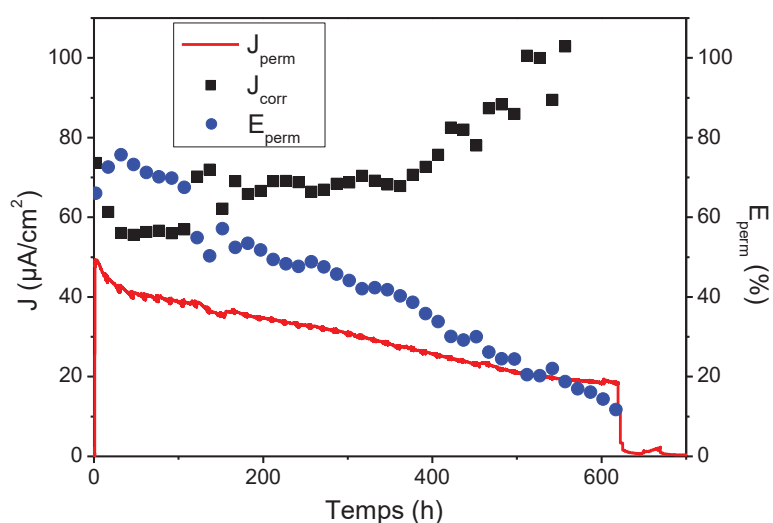


Figure 76 : Comparaison entre J_{corr} et J_{perm} et évolution avec le temps de l'efficacité de perméation E_{perm} , pour le test en présence de O_2 .

L'hypothèse d'une baisse de la vitesse de corrosion pour expliquer cette diminution de la perméation d'hydrogène ne tient donc pas, puisque celle-ci est plus élevée en présence de O_2 , alors que le flux d'hydrogène évolue dans le sens inverse. Il s'agit donc maintenant d'expliquer pourquoi, alors même que le pH diminue et que le courant de corrosion (et donc la contribution cathodique globale) augmente, le chargement en hydrogène dans l'acier diminue.

Une première hypothèse consiste à considérer que l'oxygène, ou plus probablement les produits de la réaction O_2-H_2S ont une contribution significative aux réactions cathodiques, par le biais de réactions ne conduisant pas à un chargement en hydrogène. En effet, la réduction directe de l'oxygène montrée au chapitre précédent, peut être envisagée. Toutefois, cette hypothèse est peu probable car d'une part il n'y a pas assez de O_2 pour expliquer le surcroît de corrosion comme montré au chapitre précédent, et d'autre part, il y a peu de chance de trouver de l'oxygène dissous libre en solution en raison des réactions avec H_2S et /ou avec le fer dissous. Comme nous l'avons également montré au chapitre 3, le thiosulfate est un produit de la réaction O_2-H_2S ; et de l'analyse de la littérature, les thiosulfates peuvent conduire à une contribution électrochimique avec formation du soufre élémentaire (réaction (71)) [139]. La caractéristique commune de ces réactions est qu'elles ne contribuent pas à l'entrée d'hydrogène dans l'acier, tout en augmentant la vitesse de corrosion. Toutefois, dans un tel cas de figure où de nouvelles réactions cathodiques viendraient s'ajouter aux réactions déjà présentes, on devrait observer une stabilité du courant de perméation. Et si de plus on tient compte de la baisse du pH, on pourrait même attendre une augmentation du chargement en hydrogène associée à l'augmentation de la réaction de réduction du proton. Or on observe une baisse du courant de perméation, qui doit donc trouver une explication supplémentaire.

Afin d'expliquer cette diminution du rendement de perméation en présence de O_2 , il est donc nécessaire de considérer une diminution de la promotion d'entrée de l'hydrogène à la surface du métal. Puisque l'entrée d'hydrogène est favorisée par des adsorbats spécifiques jouant le rôle de site de réaction intermédiaire pour la réduction des protons [121], ceux formés en présence de O_2 doivent être moins efficaces que ceux observés dans les milieux H_2S purs. Une analyse théorique proposée par Marcus et Protopopoff a comparé l'adsorption d'atomes d'oxygène ou de soufre sur le fer, dans différents environnements contenant du H_2S et des thiosulfates [140]. Selon ces auteurs, la présence de thiosulfates pourrait modifier le rapport entre O_{ads} et S_{ads} , avec de possibles conséquences sur la réaction anodique et la promotion d'entrée de l'hydrogène dans le métal.

Afin de discriminer entre les réactions de masse (réactions en solution : réduction O_2 et/ou espèces électroactives de la réaction H_2S-O_2) ou de surface (effets des adsorbats) pour expliquer la diminution du rendement de perméation en présence d'oxygène, deux expériences supplémentaires ont été réalisées.

La première consiste à préparer une solution d'essai en faisant réagir du fer pur, de l' H_2S et de l'oxygène pendant 3 semaines, de la même manière que dans des expériences de perméation avec une pollution par O_2 . Cette solution d'essai, déjà polluée par des produits de réaction O_2-H_2S et de pH égal à 3,6, a ensuite été utilisée pour un test de perméation sur une membrane de fer pur neuve. L'objectif est ici de vérifier si on peut imputer la baisse de perméation à la composition chimique de la solution. En effet après trois semaines d'essai sous H_2S et O_2 on s'attendrait à une densité de courant de perméation comprise entre 15 et 25 $\mu A/cm^2$ (Figure 74). Le transitoire de perméation obtenu avec la

solution vieillie est présenté sur la Figure 77, où il est comparé aux transitoires de perméation obtenus avec des solutions neuves (avec et sans O₂). Les trois transitoires de perméation sont dans la bande de dispersion de +/- 10%, suggérant que le vieillissement de la solution ne conduit pas de manière immédiate à la diminution du rendement de perméation.

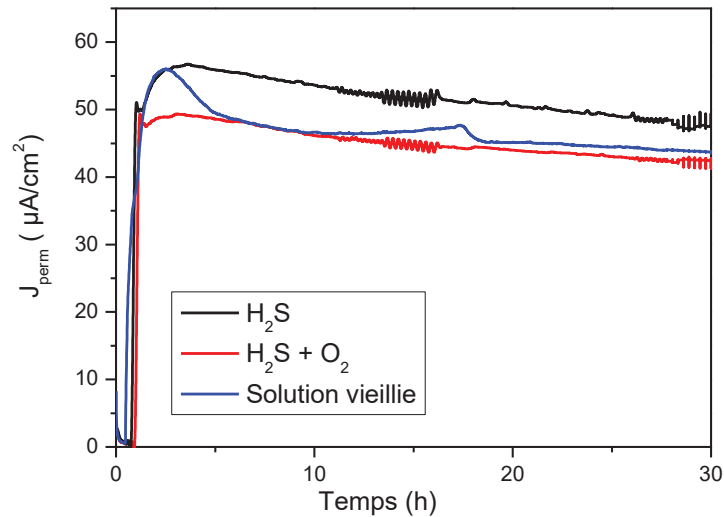


Figure 77 : Courbe de perméation avec une solution obtenue par vieillissement avec un bullage de H₂S et O₂ en présence de fer. Comparaison avec les transitoires de perméation des tests de références obtenus avec des solutions neuves.

Ensuite, un autre test a été effectué. Ce test a débuté comme les tests précédents avec pollution par O₂ et mesure de la densité de courant perméation (Figure 78). Après 15 jours, la densité de courant de perméation a baissé d'environ 55 µA/cm² jusqu'à environ 35 µA/cm². La solution d'essai a ensuite été vidangée et immédiatement remplacée par une solution neuve saturée de H₂S à un pH de 4. Nous observons alors que la densité de courant de perméation reste inchangée après le remplacement de la solution d'essai. Ce résultat suggère ainsi que la diminution du rendement de perméation en présence de O₂ est surtout contrôlée par l'état de surface de la membrane métallique plutôt que par des impuretés dans la solution d'essai.

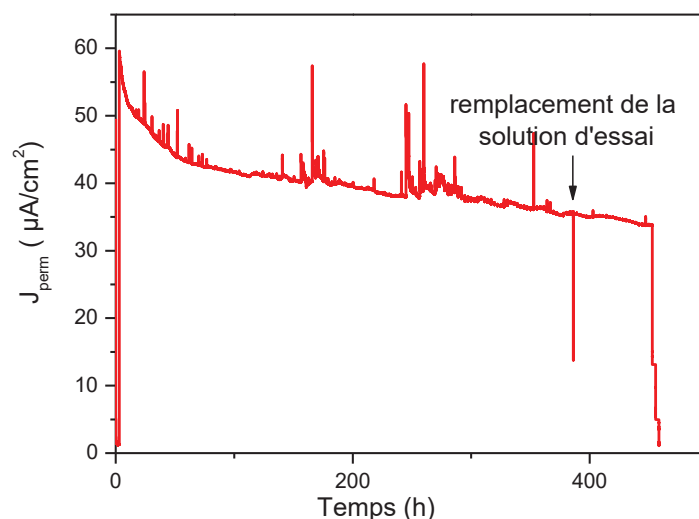


Figure 78 : Impact du renouvellement de la solution d'essai après 380 heures sur la densité de courant de perméation.

2.2.1 Essais complémentaires sous chargement cathodique dans la solution modèle sous 1 bar de H₂S

Une autre série d'essais a été effectuée dans des conditions visant à éviter toute formation du dépôt de sulfures de fer. L'objectif de ces essais était d'étudier les effets de l'oxygène et des produits de la réaction H₂S-O₂ sur la perméation d'hydrogène sur un métal nu, sans subir l'impact des dépôts. La perméation sous chargement cathodique a été utilisée à cette fin. Le schéma de montage est présenté à la Figure 79. Il est identique au schéma de montage type Devanathan-Starchuski décrit au paragraphe précédent (Figure 71), à la seule différence que la contre-électrode côté chargement est déplacée vers un compartiment annexe, dont la jonction avec la cellule de chargement est assurée par une membrane Nafion jouant le rôle de pont salin. Cette configuration permet d'éviter de polluer la solution par les produits issus des réactions électrochimiques à la contre-électrode. Les tests ont été réalisés comme suit. Une fois la solution d'essai introduite dans la cellule de chargement, la face de la membrane de fer en contact avec la solution d'essai est immédiatement polarisée au potentiel de -1.2 V vs Ag/AgCl(KCl sat) (le domaine de potentiel sous contrôle diffusionnel du H₂S) pendant environ 3 h, jusqu'à la stabilisation du courant cathodique et du courant de perméation [5,133]. Un balayage en potentiel est ensuite réalisé avec une vitesse de 0.5 mV/min jusqu'à la limite du domaine anodique. Sous polarisation cathodique, la mise en place d'un régulateur de pH est nécessaire puisque la grande consommation de protons dans le milieu d'essai engendre de fortes remontées de pH. Une pompe péristaltique permet donc d'assurer une circulation de la solution de chargement pendant toute la durée de l'essai, facilitant le maintien du pH de la solution d'essai à la valeur 4 par injection d'une solution désaérée de HCl 0,05 N pilotée par la mesure du pH.

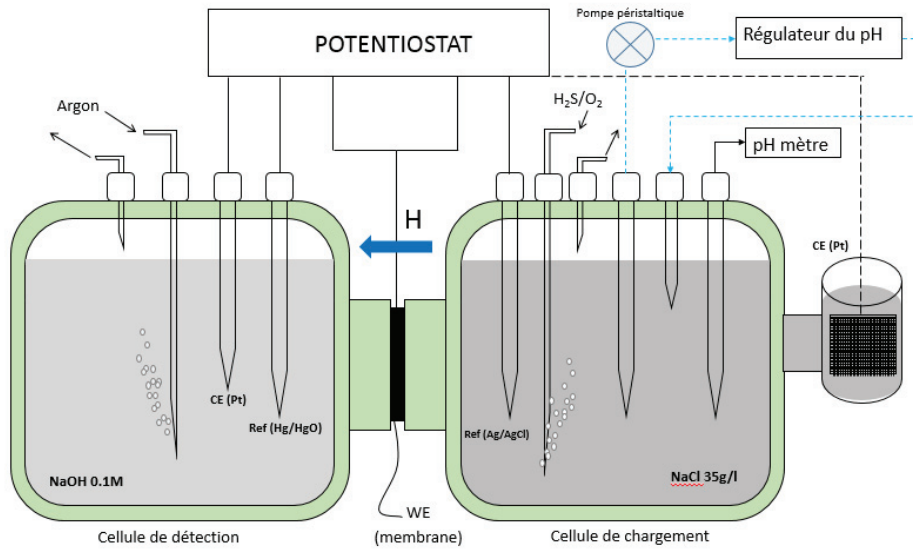


Figure 79 : Schéma de montage des essais de perméation sous chargement cathodique.

Les essais sous chargement cathodique ont été réalisés dans la solution modèle avec et sans O_2 . Trois autres séries d'essais ont été effectuées dans une solution NaCl 35 g/L enrichie de 0.2 g/L, respectivement en ions sulfate, ions thiosulfate et ions sulfite. Ces espèces correspondent aux produits de la réaction H_2S-O_2 identifiés au chapitre 3, et les teneurs correspondent au double de la teneur en ions sulfate mesurée en solution après 4 semaines de test (figure 13 du chapitre 3). Les représentations des densités de courant cathodique et des densités de courant de perméation pour ces différentes conditions d'essai sont présentées à la Figure 80.

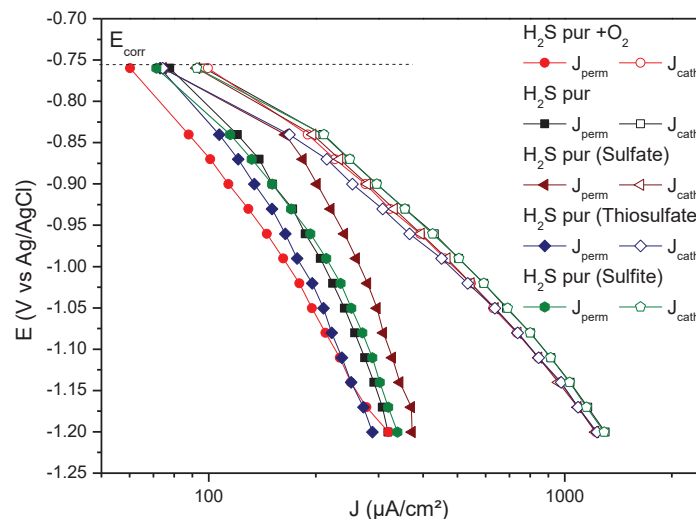


Figure 80 : Comparaison des densités de courant de perméation J_{perm} et des densités de courant cathodiques J_{cath} pour les essais dans la solution-modèle et dans les solutions enrichies.

Aucune différence significative n'est observée sur les courbes de polarisation cathodique (J_{cath}) mesurées pour les différentes solutions. Il semble donc que les protons et l' H_2S sont les principales espèces contribuant au courant cathodique. En revanche la densité de courant de perméation est plus faible pour l'essai dans la solution-modèle en présence de O_2 et dans la solution enrichie de thiosulfate (aux valeurs de potentiels plus cathodiques), comparée aux autres conditions d'essai.

Une analyse par suivi du rendement global de perméation E_{Perm} (ratio entre la densité de courant de perméation et la densité de courant cathodique) en fonction du potentiel a été effectuée et est présentée à la Figure 81. En effet, l'estimation du rendement global E_{Perm} , de perméation est directe puisque J_{perm} et J_{cath} sont deux grandeurs mesurées expérimentalement.

Il est observé pour toutes les conditions d'essai, une diminution du rendement global de perméation, en s'éloignant du potentiel de corrosion. Ces observations sont en accord avec les résultats de la littérature en milieu H_2S [5,133]. Le rendement global de perméation demeure faible pour l'essai en présence de O_2 par rapport aux essais dans les solutions enrichies en espèces S-O et dans la solution-modèle en absence de O_2 . De plus on observe un rendement global de perméation plus élevée dans la solution enrichie en ions sulfate ce qui est inattendu. Cette série de test ne permet donc pas de conclure de manière claire sur l'implication des espèces S-O formées en solution sur la baisse du flux d'hydrogène au travers de la membrane de fer pur en présence de O_2 .

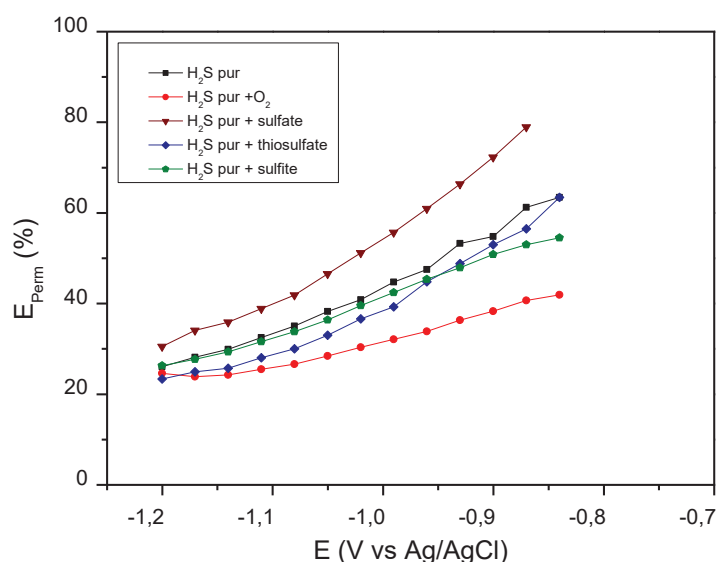


Figure 81 : Rendement global de perméation R_g à $\text{pH}=4$ pour les solutions NaCl 35 g/L enrichies en (sulfate, thiosulfate, sulfite) et la solution-modèle avec et sans O_2 .

2.2.2 Essais complémentaires sur capteurs creux sous 1 bar de H₂S dans la solution-modèle avec et sans O₂

En complément des tests de perméation électrochimique sur membrane plane, quelques tests ont été réalisés à l'aide d'un dispositif de type « capteur creux ». Son principe consiste à immerger dans une solution hydrogénante un cylindre en acier ayant une cavité interne hermétiquement fermée. L'hydrogène traversant les parois du cylindre d'acier peuvent alors se recombinaison dans la cavité interne augmentant ainsi la pression de celle-ci. Un capteur de pression introduit dans cette cavité permet alors de mesurer l'augmentation de pression et de déterminer par dérivation le flux d'hydrogène traversant la membrane cette fois cylindrique (Figure 82).

L'évolution de la pression d'hydrogène a donc été mesurée dans un cylindre de fer pur de diamètre extérieur 5 mm, avec une cavité fermée de 1 mm de diamètre, immergée sur une hauteur totale de 100 mm dans la solution-modèle saturée avec 1 bar de H₂S, avec éventuellement du O₂ correspondant à une pression partielle de 13 mbar (Figure 82).

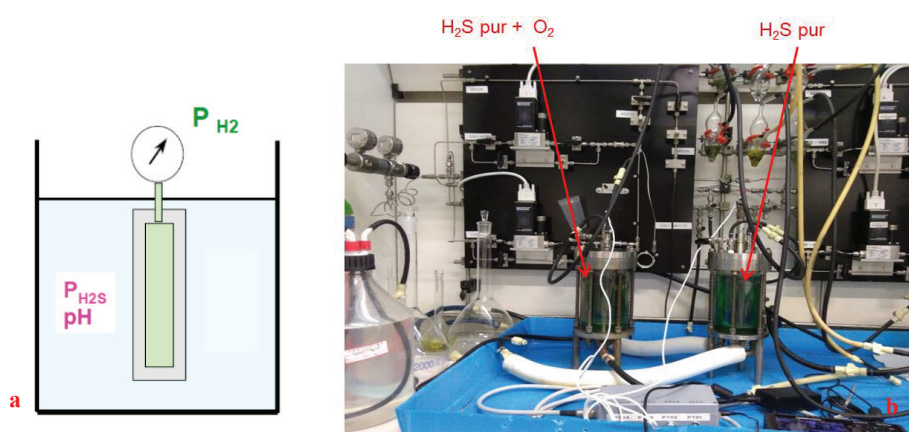


Figure 82 : Schéma de principe de mesure de la contre-pression dans un capteur creux en équilibre avec un milieu hydrogénant (a), et montage expérimental (b).

La Figure 83 présente l'évolution de la pression interne des capteurs sous les deux conditions d'essais.

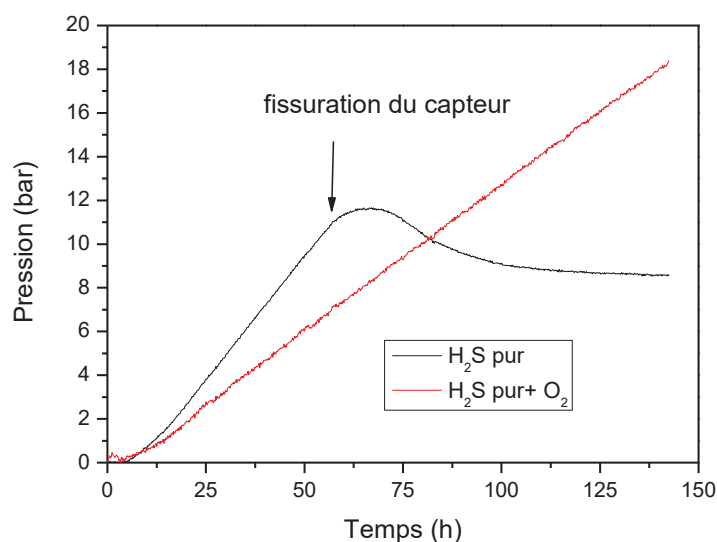


Figure 83 : Evolution de la contre pression dans le capteur creux dans un milieu NaCl 35g/L saturé en H₂S pur(1bar) en absence et en présence de O₂.

Il est observé pour les deux premiers jours d'essai que l'évolution de la pression intérieure du capteur creux est plus élevée pour l'essai en absence de O₂, ce qui est en accord avec les résultats de la perméation électrochimique montrant un flux initial légèrement plus élevé (Figure 74). Après deux jours d'essai, la pression interne du capteur creux de l'essai sous 1 bar de H₂S sans O₂, cesse de croître voir diminue légèrement pendant quelques heures pour se stabiliser autour de 10 bar. Cette rupture de croissance de la pression interne du capteur est due à une fissuration du capteur, comme illustré à la Figure 84. Cette tendance à fissurer en milieu H₂S pur sans oxygène a été observée sur deux tests consécutifs.

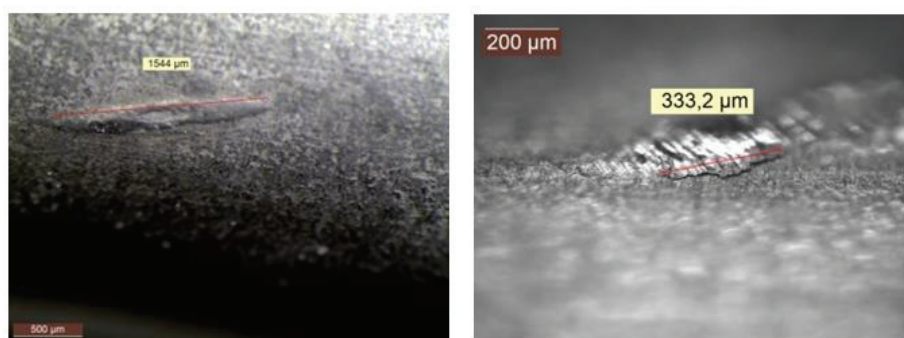


Figure 84 : Observation du capteur creux au microscope optique.

Afin de comparer de manière plus directe ces résultats à ceux obtenus sur membrane plane, il est toutefois nécessaire d'analyser les courbes afin de déterminer les flux d'hydrogène traversant les parois métalliques. Cette analyse consiste à dériver la courbe d'évolution de la pression dans la cavité avec le temps. Par contre cette analyse des données expérimentales dépend directement des

caractéristiques géométriques du système de mesure (volume de la cavité et surface de métal exposée au milieu corrosif et soumise à l'entrée d'hydrogène). Il est donc indispensable de normaliser les résultats pour gommer ces effets purement liés aux montages expérimentaux. Cette normalisation a été réalisée comme suit :

- dérivation directe de la courbe de montée en pression dans la cavité, qui donne un flux X_1 exprimé en bar/jour (en raison d'un bruit expérimental important lié à un échantillonnage à une fréquence élevée, il a été nécessaire de procéder à un lissage des courbes expérimentales moyennées sur 20 points de mesure, avant de procéder aux calculs de dérivée) ;
- transformation de ce flux X_1 exprimé en bar/jour en un flux X_2 exprimé en nombre de moles d' H_2 par secondes, à l'aide de la loi des gaz parfaits et en considérant le volume de la cavité creuse dans laquelle s'accumule l'hydrogène ($V = 758 \text{ mm}^3$, soit $7,58 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$) :

$$X_2 = X_1 \times 100000 \times V / (R \times T \times 24 \times 3600) \quad (90)$$

- normalisation de ce flux par unité de surface de métal exposé ($S = 15.7 \text{ cm}^2$) pour obtenir un résultat en $\text{mol}_{H_2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$:

$$X_3 = X_2 / S \quad (91)$$

- Enfin, expression de ce flux en courant de perméation ($A \cdot \text{cm}^{-2}$), en considérant qu'une molécule d'hydrogène correspond à un échange de 2 électrons :

$$J_{perm} = X_3 \times 96500 \times 2 \quad (92)$$

Ce flux de perméation est ainsi exprimé en A/cm^2 , où l'unité de surface correspond à la surface de métal exposé au milieu corrosif (surface extérieure du cylindre creux. Ce calcul offre l'avantage de pouvoir comparer de manière assez directe les résultats de mesure sur capteur creux avec les mesures classiques de perméation électrochimique sur membrane plane. Les résultats de ces calculs de flux sont présentés en Figure 85. Seule la partie avant apparition d'une fissure est présentée. Les résultats obtenus sur membrane plane dans les mêmes conditions sont également reportés pour comparaison. Les courants stationnaires mesurés sur cylindre creux sont plus faibles que ceux mesurés sur membrane plane, ce qui s'explique par l'écart d'épaisseur (respectivement 0.5 mm et 2 mm pour la membrane plane et le cylindre). On ne retrouve néanmoins pas entre ces courants de perméation le facteur 8 sur les épaisseurs : ceci est dû à une transition entre un contrôle par le chargement en surface

(ou régime de membrane mince) pour la membrane plane, à un contrôle par la diffusion dans l'épaisseur (membrane épaisse) pour le cylindre [131].

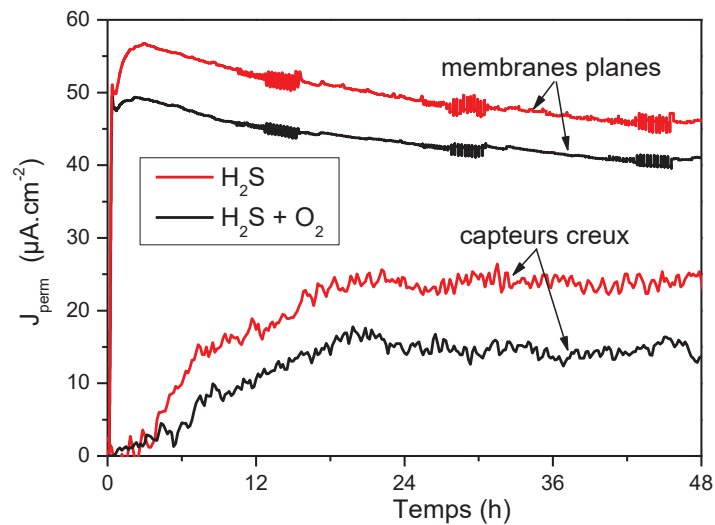


Figure 85 : Comparaison entre les transitoires de perméation mesurés sur membrane plane de 0.5 mm d'épaisseur ou sur cylindre creux de 2 mm d'épaisseur, exposés sous 1 bar d'H₂S avec et sans pollution par O₂.

Afin de comparer de manière plus directe encore ces courbes de perméation, une normalisation a été effectuée, en divisant le temps (en secondes) par le carré de l'épaisseur de diffusion (en cm²), et en divisant le courant de perméation par le courant maximum (J_{ss}). Ces courbes réduites sont présentées à la Figure 86. Elles confirment le bon accord entre les deux méthodes, compte tenu des différences géométriques entre une diffusion plane et une diffusion dans une portion de cylindre. En appliquant la méthode du "time lag" (temps mis pour atteindre 63 % du flux maximal), on peut estimer pour ces différents essais des coefficients de diffusion compris entre $1,5 \times 10^{-5}$ et $4,5 \times 10^{-5}$ cm²/s, en bon accord avec les travaux de la littérature sur le fer pur [124,138,141,142].

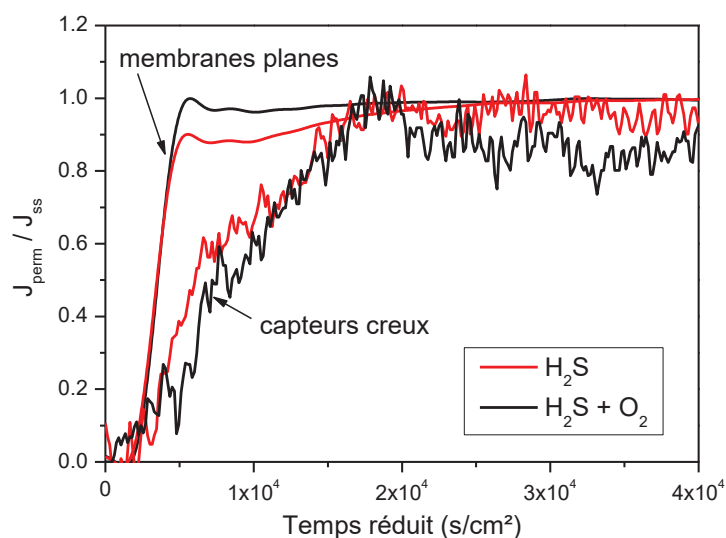


Figure 86 : Courbes de perméation réduites pour les tests réalisés sur membranes planes (0.5 mm d'épaisseur) et sur cylindre creux (2 mm d'épaisseur) sous 1 bar d'H₂S avec et sans O₂.

En plus de démontrer l'intérêt de cette méthode pour mener des tests de perméation de manière alternative par rapport aux mesures électrochimiques sur membrane plane, ces essais sur capteur creux semblent confirmer que la pollution par l'oxygène ralentit légèrement le chargement en hydrogène dans les conditions de nos tests sous 1 bar d'H₂S en solution 35 g/L NaCl.

2.2.3 Conclusion intermédiaire

Dans une solution-modèle sous 1 bar de H₂S en absence de O₂, on observe un transitoire de perméation qui passe par un maximum à environ 60 μA/cm², puis se stabilise autour de 40 μA/cm² et reste stable pendant au moins 3 à 4 semaines. Ce résultat est en bonne corrélation avec la densité courant de corrosion on observe ainsi un rendement de perméation de 100% pendant toute la durée de l'essai, montrant ainsi que tout l'hydrogène formé par les réactions cathodiques traverse la membrane de fer pur. Cette évolution observée du rendement de perméation en absence d'oxygène valide une fois de plus le modèle développé au chapitre 3 pour l'analyse des mesures de SIE.

En présence d'oxygène on observe une décroissance continue du flux de perméation d'environ 50 μA/cm², jusqu'à environ 19 μA/cm² en fin d'essai. Cette évolution du flux de perméation sous O₂ se produit de manière assez parallèle avec l'évolution de la composition de la solution d'essai (surtout du pH). Nous observons également une décroissance continue du rendement de perméation d'environ 100% en début d'essai jusqu'à moins de 20 % après 3 à 4 semaines d'essai. Les deux hypothèses plausibles pour expliquer cette décroissance du rendement de perméation pour l'essai en présence de O₂ sont :

- l'émergence de réactions cathodiques supplémentaires liées aux produits de réaction $O_2 - H_2S$, et de caractère non hydrogénant,
- une diminution de la promotion d'entrée de l'hydrogène à la surface du métal, peut-être liée à une compétition entre les adsorbats sulfurés et d'autres anions issus des réactions entre H_2S et O_2 .

2.3 Essais de perméation sous plus faibles teneurs en H_2S

Des essais de perméation électrochimique ont également été effectués dans la solution modèle sous des teneurs en H_2S plus faibles dans (0,1 bar, 0,01 bar, et 1 mbar) sans et avec oxygène, correspondant à 13 mbar de pression partielle de O_2 , soit 500 ppb de O_2 dissous à l'équilibre. Les différents transitoires de perméation pour toutes les teneurs de H_2S avec et sans O_2 sont présentés dans les Figure 87 à Figure 89.

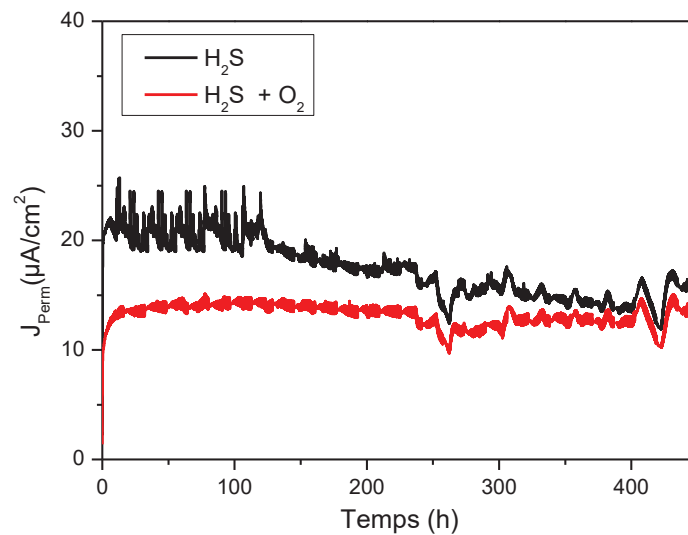


Figure 87 : Transitoires de perméation en solution modèle sous 0,1 bar d' H_2S avec et sans pollution continue par O_2 .

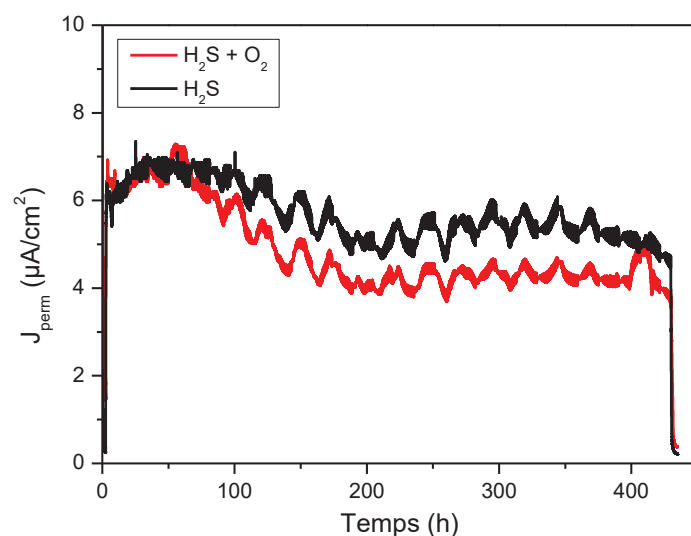


Figure 88 : Transitoires de perméation en solution modèle sous 0,01 bar d' H_2S avec et sans pollution continue par O_2 .

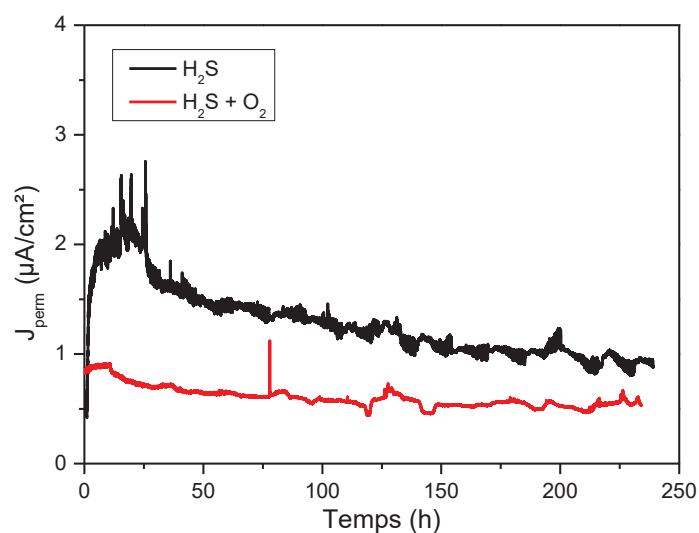


Figure 89 : Transitoires de perméation en solution modèle sous 1 mbar d' H_2S avec et sans pollution continue par O_2 .

Un récapitulatif des résultats de perméation sous les différentes conditions d'essai est présenté dans le Tableau 10. Il est observé que pour les deux conditions d'essai, la densité moyenne de courant de perméation augmente avec la pression partielle en H_2S (et donc aussi quand le pH diminue) en accord avec la littérature [130] ; mais comme les deux paramètres (pH ou P_{H_2S}) sont liés, on ne peut pas dire *a priori* lequel des deux paramètres est à l'origine de cette hausse. Par ailleurs, on n'observe pas une relation de proportionnalité entre la pression partielle en H_2S (et/ou le pH) et la densité moyenne de courant de perméation.

Pour toutes les teneurs en H₂S, il est observé qu'en présence de O₂ la densité de courant de perméation est légèrement plus faible comparée à la densité de courant de perméation de l'essai correspondant sans O₂, en accord avec les résultats obtenus sous 1 bar de H₂S. Par contre la décroissance continue du transitoire de perméation sous 1 bar de H₂S en présence de O₂ n'est plus observée sous faibles teneurs de H₂S.

Tableau 10 : Récapitulatif des densités moyennes de courant de perméation pour différentes teneurs de H₂S avec et sans O₂.

Teneur en H ₂ S (bar)	$\langle J_{\text{perm}} \rangle$ sans O ₂ (μA/cm ²)	$\langle J_{\text{perm}} \rangle$ avec O ₂ (μA/cm ²)
1	41	30
0,1	19	12
0,01	6	4
0,001	1,5	0,8

Pour les tests sous 0,1 bar d'H₂S, la comparaison entre l'évolution des courants de perméation et des courant de corrosion déterminés par analyse des diagrammes d'impédance a pu être réalisée (Figure 90). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sous 1 bar de H₂S. En effet, on observe pour l'essai en absence de O₂ une quasi-égalité entre le courant de perméation et le courant de corrosion, soit un rendement de perméation proche de 100% pendant toute la durée de l'essai. Ce résultat montre d'ailleurs que la baisse globale du courant de perméation, par rapport au test sous 1 bar d'H₂S, est imputable essentiellement à la hausse du pH, et pas à la baisse de la teneur en H₂S. Pour l'essai en présence de O₂, on observe une décroissance linéaire du rendement de perméation d'environ 100% en début d'essai jusqu'à environ 20% après 400 heures d'essai. Cette décroissance du rendement de perméation observée en présence de O₂ et de H₂S est également en accord avec les travaux de Sow *et al.*, qui étudiant les paramètres clés de la corrosion en milieu H₂S ont montré que l'oxygène inhibe l'entrée de l'hydrogène dans l'acier, et par conséquent conduit à une baisse de la densité de courant de perméation, tout en augmentant la vitesse de corrosion [52].

Sous 0,1 bar de H₂S en présence de O₂, la densité de courant de perméation est stable malgré une baisse de pH : la principale espèce réduite donnant lieu à la formation d'hydrogène (et donc à la perméation) est le H₂S. Cette réaction ne change pas dans le temps en présence de O₂. Dans le même temps la vitesse de corrosion augmente : il y a donc d'autres réactions électrochimiques de réduction, qui ne contribuent pas au chargement en hydrogène. Ce sont soit des réactions qui ne produisent pas d'hydrogène, soit elles en produisent mais elles ne mettent pas en jeu d'intermédiaire adsorbé favorable au chargement.

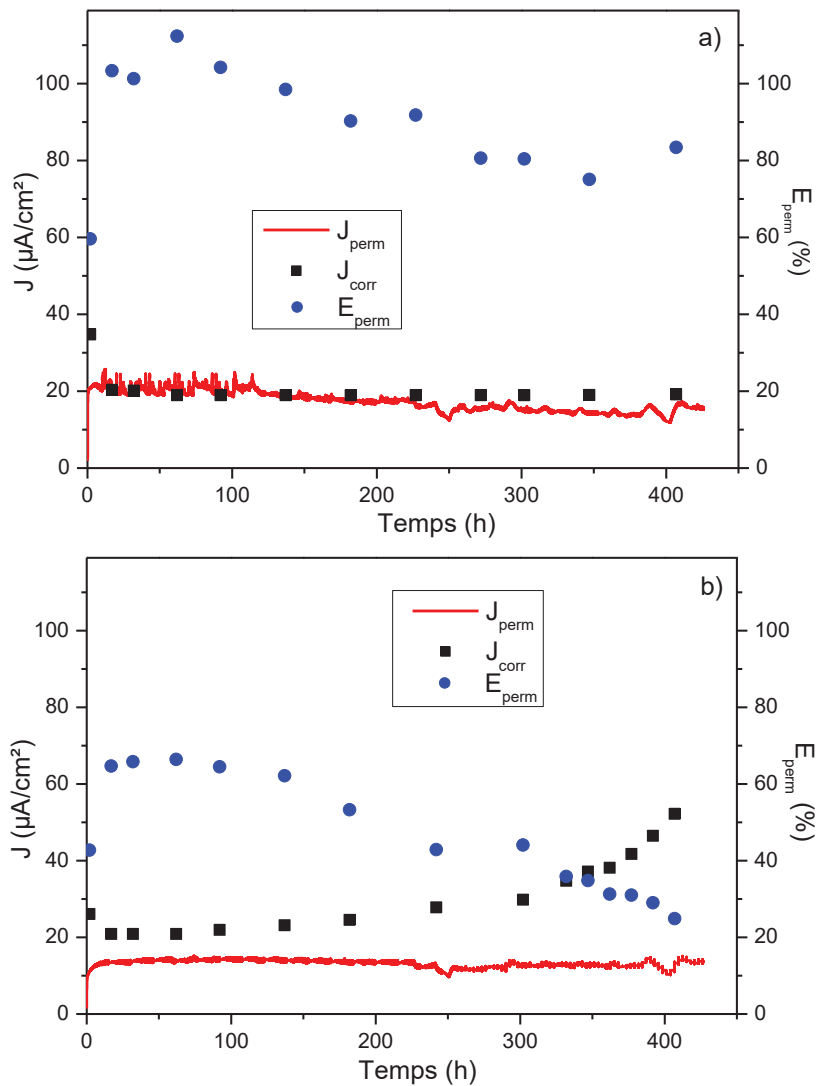


Figure 90 : Comparaison entre J_{corr} et J_{perm} et évolution avec le temps de l'efficacité de perméation sous 0,1 bar de H_2S a) en absence de O_2 et b) en présence de O_2 .

Les calculs des rendements de perméation n'ont pas été effectués sous plus faibles teneurs en H_2S (10 et 1 mbar), car nous n'avons pas eu suffisamment de délais pour l'analyse complète des diagrammes d'impédance mesurés sous ces conditions. Ces analyses et calculs seront effectués plus tard. Toutefois même sans calculer l'évolution de la vitesse de corrosion en continu par électrochimie, les pertes de masse indiquent une corrosion bien plus grande sous O_2 et donc des rendements de perméation bien plus faibles.

3 Conclusion

L'impact des traces d'oxygène sur le chargement en hydrogène dans le fer pur a été étudié dans une solution d'essai de NaCl à 35 g/L saturée en H₂S. Quatre teneurs en H₂S ont été testées (1 bar, 0,1 bar, 0,01 bar et 1 mbar) avec éventuellement de l'oxygène à une pression partielle d'environ 13 mbar correspondant à 500 ppb en masse d'oxygène dissous à l'équilibre. Il est observé que dans toutes les conditions d'essai le transitoire de perméation est légèrement plus faible en présence de O₂, malgré une diminution continue du pH par rapport à la condition de référence sans O₂. Sous 1 bar de H₂S en présence d'oxygène, on observe une décroissance continue de la densité de courant de perméation ce qui n'est pas observé sous plus faible teneur de H₂S. Cette différence entre transitoires de perméation en présence de O₂ sous différentes teneurs de H₂S n'est pas encore complètement comprise.

Par ailleurs, l'analyse de l'évolution de l'impédance en face d'entrée a été réalisée pour les tests sous 1 bar et 0,1 bar de H₂S. La comparaison avec les flux de perméation a permis de calculer l'évolution avec le temps du rendement de perméation, défini comme le rapport entre le courant de perméation d'hydrogène et le courant de corrosion. En absence d'oxygène, on observe que le rendement de perméation est proche de 100%. Ceci signifie d'une part que toutes les réactions cathodiques produisent de l'hydrogène, et d'autre part que la totalité de cet hydrogène cathodique pénètre puis traverse le métal. Si ce résultat étonne peu pour les temps courts, il était moins évident pour les temps plus longs, pour lesquels un dépôt conducteur très poreux de sulfure de fer est présent : il semble donc que malgré son caractère conducteur démontré par l'analyse de l'impédance, ce dépôt n'est pas le siège d'une part significative de la réaction cathodique de réduction des protons.

En présence de O₂, les rendements de perméation diminuent de manière continue avec la durée d'essai. Après 4 semaines, pour les tests sous 1 bar et 0,1 bar de H₂S, ils ne sont plus que de 10 à 20 %, alors qu'ils étaient proches de 100% au démarrage des tests. La chute est probablement encore plus importante pour les plus faibles teneurs en H₂S, même si l'évolution du rendement avec le temps n'a pas été analysée de manière continue. Deux hypothèses peuvent expliquer cette décroissance du rendement de perméation en présence de O₂ :

- une contribution cathodique supplémentaire constituée de réactions non hydrogénantes, soit parce qu'elles ne produisent pas d'hydrogène, soit parce qu'elles en produisent mais ne mettent pas en jeu d'intermédiaire adsorbé favorable au chargement ;
- une diminution de la promotion d'entrée de l'hydrogène à la surface de l'acier par compétition entre adsorbats sulfurés et d'autres anions issus de la réaction H₂S – O₂.