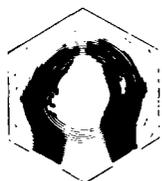




BRGM



A.F.M.E.

comportement des matériaux métalliques  
en environnement géothermal  
basse enthalpie  
Bassin Parisien, France  
rapport final

J.-L. Honegger  
H. Traineau  
A. Criaud  
S. Sainson

août 1989  
89 SGN 625 IRG

Research funded in part by the Commission of  
the European Communities  
Non Nuclear Energy R & D Programm  
(Geothermal Energy)

CONTRAT EN3G-0038 F  
EUR 11915 FR

BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES  
SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL  
Institut Mixte de Recherches Géothermiques  
B.P. 6009 - 45060 ORLÉANS CEDEX 2 - France - Tél.: (33) 38.64.31.72

## ABSTRACT

Corrosion affects low-enthalpy geothermal exploitations. This study aims to characterise and quantify the various types of corrosion that affect the equipment in geothermal loops, with a view to optimising the choice of materials. Several parallel approaches have been taken : studies on metal test pieces *in situ* directly connected to the pipes, development of logging tools to measure casing corrosion, and bacteriological and electrochemical studies in the laboratory.

For the investigations on metal samples, a test pilot was set up and connected in parallel to two installations - Melleray (Loiret) and Coulommiers (Seine et Marne). Test lasting from 9 to 79 days were carried out under controlled conditions, taking account of flowrates, pressure, temperature and the presence of bacteria.

Results backed up observations of corrosion made during exploitation, i.e. a tendency towards generalised corrosion of carbon steel and pitting of stainless steels.

In addition to the numerous results obtained from the various materials tested, more general conclusions could be drawn from the two measurement programmes :

- The rate of corrosion (measured on non-passivable metals), is roughly the same on both test sites.
- Flowrates play an important role on the corrosion rate of the carbon steel.
- The range of electrochemical equilibrium potentials of the material immersed in the two fluids is highly negative.
- The weak development of biofilm limits the role of bacteria in corrosion, this is thus a zone of the Dogger with a low scaling potential.

More theoretical studies were carried out on the aggressivity of the fluids of the Dogger, in particular on their oxidation-reduction potential and the pH of the reservoir. A method of measuring casing corrosion was developed using analyses of dissolved-iron content in the fluid, carried out at the surface at different production flowrates.

## RESUME

Des phénomènes de corrosion affectent les exploitations géothermiques de basse enthalpie. Cette étude a pour objectif de caractériser et de quantifier les divers types de corrosion auxquels sont soumis les différents matériels présents dans les boucles géothermales, en vue d'optimiser les choix de matériaux. Plusieurs approches ont été menées en parallèle : des études in situ de corrosion sur des coupons métalliques, en liaison directe avec des exploitations ; le développement d'outils de diagraphie pour mesurer la corrosion des cuvelages ; et enfin, des études de bactériologie et d'électrochimie en laboratoire.

Pour les études sur coupons métalliques, un pilote a été réalisé et branché en dérivation de deux exploitations : Melleray et Coulommiers. Des tests de durée variable (9 à 79 jours) ont été effectués, sous conditions contrôlées, en prenant en compte les débits, pression, température et présence de bactéries.

Les résultats ont étayé les différentes observations de phénomènes de corrosion faites sur les exploitations, c'est-à-dire une tendance importante à la corrosion généralisée pour les aciers doux, et à la piqûration pour les aciers inoxydables.

En plus des nombreux résultats concernant les différents matériaux testés, des considérations plus générales ont pu être déduites des deux campagnes de mesures :

- les vitesses de corrosion (mesurées sur les aciers non passivables) sont du même ordre de grandeur entre les deux sites testés,
- les vitesses d'écoulement ont une influence importante sur la vitesse de corrosion généralisée des coupons en acier doux,
- la gamme des potentiels d'équilibre électrochimique des différents matériaux immergés dans les deux fluides est très négative,
- le développement de biofilm à la surface des coupons a été faible, ce qui limite le rôle des bactéries dans la corrosion (dans cette zone du Dogger caractérisée par un fluide à faible potentiel de dépôts).

Des études plus théoriques ont été réalisées concernant l'agressivité des fluides du Dogger et en particulier ses conditions de potentiel d'oxydo-réduction et pH au niveau du réservoir.

Une mesure intégrant la corrosion des cuvelages a été mise au point par des analyses de concentrations en fer dissous dans le fluide, effectuées en surface à différents débits d'exploitation.

## SOMMAIRE

	Pages
- RESUME	2
- AVANT-PROPOS	5
- REMERCIEMENTS	6
1 - INTRODUCTION	7
1.1 - Présentation de l'étude	9
1.2 - Constat de corrosion sur les exploitations du Dogger	9
2 - DEVELOPPEMENT DES OUTILS DE DIAGNOSTIC DE CORROSION	11
2.1 - Introduction	13
2.2 - Description des outils	13
2.3 - Résolution théorique des outils	18
2.4 - Résultats et conclusions	21
3 - TEST DE CORROSION SUR EPROUVETTES	25
3.1 - Mise au point d'un pilote de corrosion	27
3.1.1 - Description	27
3.1.2 - Environnement et fonctionnement du pilote	27
3.2 - Les différents matériaux testés	31
3.2.1 - Sélection des matériaux testés	31
3.2.2 - Méthodes de préparation et d'observation des éprouvettes	31
3.3 - Synthèse des observations effectuées sur les coupons corrodés	37
3.3.1 - Les différents types de corrosion décrits en milieu géothermal	37
3.3.2 - Les aciers doux et faiblement alliés	44
3.3.3 - Les fontes Ni - Résist.	49
3.3.4 - Les aciers inoxydables austénitiques	53
3.3.5 - Les aciers inoxydables ferritiques et super-ferritiques	60
3.3.6 - Les aciers inoxydables martensitiques et à durcissement structural	67
3.3.7 - Les aciers inoxydables austéno-ferritiques	72

3.3.8 - Le titane	79
3.3.9 - L'alliage base cuivre	81
3.3.10 - L'alliage base Nickel	84
3.3.11 - Le revêtement de Nickel chimique	88
3.4 - Synthèse et conclusions des tests de corrosion sur éprouvettes	91
<b>4 - ETUDES ELECTROCHIMIQUES</b>	<b>97</b>
4.1 - Introduction	99
4.2 - Principes et méthodes	101
4.3 - Résultats	101
4.3.1 - Influence de la composition chimique	101
4.3.2 - Comparaison entre les eaux géothermales	105
4.3.3 - Comparaison des données recueillies sur site et en laboratoire	107
4.3.4 - Influence de la flore bactérienne	107
<b>5 - ETUDES BACTERIOLOGIQUES</b>	<b>109</b>
5.1 - Introduction	111
5.2 - Méthodologie des analyses bactériologiques	111
5.3 - Résultats obtenus après le premier test de Coulommiers (24 jours)	112
5.4 - Résultats obtenus après le second test de Coulommiers (79 jours)	116
5.5 - Discussions et conclusions	118
<b>6 - ETUDES DES INTERACTIONS ENTRE LES FLUIDES DU DOGGER ET LES CUVELAGES DE PUIITS</b>	<b>119</b>
6.1 - Agressivité des fluides de Dogger	121
6.2 - Prédiction de la nature des produits de corrosion	122
6.3 - Estimation du flux de fer apporté dans le fluide par corrosion	125
<b>7 - CONCLUSIONS GENERALES</b>	<b>131</b>

## AVANT-PROPOS

Ce rapport final présente les résultats acquis dans le cadre d'un programme de recherches réalisé par l'Institut Mixte de Recherches Géothermiques de 1986 à 1988.

Ce programme a été financé en partie par la Commission des Communautés Européennes ( Non Nuclear Energy R & D Programme. Geothermal Energy ), Contract EN3 G - 0038F.

En plus de ce rapport final, les résultats de ce programme ont fait l'objet d'un certain nombre de rapports techniques, qui peuvent être consultés sur demande :

- The behavior of metallic materials in low enthalpy geothermal environment, The Paris Basin, France.  
J.L. HONEGGER, H. TRAINÉAU, A. CRIAUD and S. SAINSON (1988)  
C.E.C. Summary report, Contract EN3G - 0038F, 8pp.
- Apport des méthodes électrochimiques de laboratoire à la prévision du comportement en milieu géothermique des matériaux métalliques.  
J.C. BAVAY, J.M. BOULET et R. LOMBART (1986)  
Publication présentée au Workshop CCE : Corrosion et entartrage dans les systèmes géothermiques. Orléans - 17/18 nov. 1986. 10pp.
- Les diagraphies de corrosion. Description et essais des outils.  
S. SAINSON, J.L. HONEGGER et R. LOMBART (1986)  
Rapport BRGM 86 SGN 553 IRG, 114pp.
- Interprétation de la diagraphie électromagnétique ETT.D. La Courneuve Nord (avril 1987)  
S. SAINSON et J.L. HONEGGER (1987)  
Rapport BRGM 87 SGN 681 IRG, 44 pp.
- Diagnostic de colmatage de puits. Utilisation des diagraphies soniques. Sevrans (août 1986)  
S. SAINSON et J.L. HONEGGER (1987)  
Rapport BRGM 87 SGN 682 IRG, 33pp.
- Diagraphies de cuvelage. Expérimentation sur puits test  
S. SAINSON et J.L. HONEGGER (1988)  
Rapport BRGM 88 SGN 032 3E/IRG, 37pp.
- Corrosion en milieu géothermique. Etude expérimentale sur un site géothermique  
J. GUEZENNEC (1988)  
Rapport IFREMER. Direction de l'ingénierie et de la Technologie, 37pp.
- Etude bibliographique de la corrosion en milieu géothermique et en environnement sulfuré.  
A. CRIAUD et H. TRAINÉAU (1988)  
Rapport interne IMRG, 24 pp.

## REMERCIEMENTS

Cette étude a été menée en collaboration avec les sociétés IFREMER (J. Guezennec), USINOR (JM. Boulet), SCHLUMBERGER (M. Dufour), et la Compagnie Française pour le Développement et la Géothermie et des Energies Nouvelles (G. Ouzounian et O. Goyénèche).

Elle a été facilitée par de nombreuses coopérations, en particulier, avec les sociétés SMGC (M. Luszczynski), GIRARD (M. Moya), CGC, SEAPFA, SMG La Courneuve (P. Lesage), EDF (P. Spiteri), VALLOUREC, GUINARD.

Cette étude a été initiée par R. Lombart et a bénéficié de nombreuses discussions avec C. Fouillac (responsable de l'étude CCE, EN3G-0033-F). Nous remercions particulièrement JC. Foucher et M. Brach de l'IMRG, pour la réalisation technique des travaux sur site et leur participation active à cette étude.

\* \* \* \* \*

## **1 - INTRODUCTION**



# 1 - INTRODUCTION

## 1.1 - Présentation de l'étude

Depuis une dizaine d'années, la géothermie basse enthalpie a connu un développement spectaculaire en France, avec la réalisation de plus de 40 opérations. Ce développement s'accompagne cependant de nombreux problèmes techniques qui pénalisent la durée de vie des installations existantes, ainsi que le développement de nouvelles opérations. En particulier, les différents matériaux métalliques utilisés dans les boucles géothermales se sont révélés plus ou moins sensibles à l'action corrosive des fluides géothermaux (corrosion des cuvelages, usure prématurée des pompes d'exhaure, percement des canalisations de surface,...).

Il apparaissait donc tout à fait opportun de mieux caractériser le comportement des matériaux métalliques en milieu géothermique de basse enthalpie. Ce programme a été réalisé par l'Institut Mixte de Recherches Géothermiques de 1986 à 1988, avec deux objectifs majeurs :

- d'une part, le suivi du comportement des matériaux actuellement en place,
- d'autre part, la sélection et l'étude de nouveaux matériaux susceptibles de constituer des solutions de remplacement, compte tenu des impératifs techniques et économiques.

Plusieurs approches différentes ont été menées de front pour la réalisation de ce programme.

1. Tout d'abord, la réalisation d'un pilote de corrosion branché en dérivation d'exploitations géothermiques a permis de tester, sous la forme de coupons tests, le comportement de nombreux matériaux métalliques dans des conditions aussi proches que possible que celles d'utilisation.
2. Parallèlement, des études d'électrochimie et de bactériologie en laboratoire et sur site (en liaison avec le pilote de corrosion) ont permis de mieux cerner les conditions physico-chimiques des processus de corrosion en milieu géothermal, ainsi que le rôle des bactéries dans la dégradation des matériaux.
3. En ce qui concerne l'évaluation de la corrosion dans les installations existantes, différentes techniques de diagraphies utilisées couramment en domaine pétrolier ont été testées en vue de leur application possible dans la mesure et le suivi in situ de la corrosion.
4. Enfin, des études plus théoriques sur les interactions entre le fluide du Dogger et le cuvelage des puits ont été menées, avec la mise au point d'un modèle permettant de calculer les vitesses d'attaque des cuvelages d'après la teneur en fer apportée dans le fluide par la corrosion.

## 1.2 - Constat de corrosion sur les exploitations du Dogger

Trois phénomènes très distincts sont observés sur les installations actuellement en fonctionnement :

(a) une corrosion généralisée des cuvelages et canalisations en acier doux, mise en évidence en surface et dans les puits lors d'auscultation par diagraphie ;

(b) des attaques très ponctuelles de cuvelages ou canalisations en acier doux, révélées par des pertes ou entrées de fluide, et par diagraphie ;

(c) une corrosion de type localisé (piqûres, crevasses) des aciers inoxydables et des alliages au niveau de matériel élaboré d'un point de vue métallurgique (pompes immergées, pompes de surface, vannes).

Dans le premier cas (a), la corrosivité des fluides rencontrés peut suffire à expliquer à elle seule le phénomène. Cependant, les différences de vitesse de corrosion mesurées d'une exploitation à une autre sont non seulement liées à des différences de chimie des fluides (salinité, présence de sulfures), mais aussi à des conditions très particulières de dépôts [1, 2].

En ce qui concerne le cas (b), la corrosion généralisée ne permet pas d'expliquer à elle seule ces phénomènes. Aussi, des causes supplémentaires doivent être recherchées. Parmi celles-ci, nous pouvons recenser :

**\* des causes d'origine mécanique**

Elle peuvent être liées à la tension ou à la torsion des cuvelages (souvent très faibles au regard de leurs propriétés mécaniques). Des contacts possibles entre les pompes immergées suspendues et le cuvelage peuvent être également mis en cause. Les mouvements de dilatation, de vibration ou d'amortissement de coup de bélier sont aussi créateurs de contraintes sur les canalisations (ex. : coudes de raccordement des têtes de puits, canalisation de raccordement avec les pompes).

**\* des causes d'origine électrique**

Des courants circulent dans les cuvelages de puits. Les milieux urbanisés et industriels où sont implantés les doublets géothermiques ne sont certainement pas étrangers à ces phénomènes assez peu connus et mal maîtrisés dans le cas d'enfouissement important. Le fait d'avoir des pompes électriques immergées dans des fluides relativement conducteurs est aussi un facteur pénalisant.

**\* des causes d'origine chimique**

Outre les modifications que la corrosion au sens strict (cas (a)) apporte dans le milieu (hydrolyse des ions métalliques, acidification), des conditions locales de dépôts ou de composition du fluide conditionnent fortement l'évolution de la corrosion des aciers doux et des aciers inoxydables. Citons en particulier les cellules de fluides isolées par des dépôts (confinement) ou les zones d'interface fluide-gaz-métal.

Le cas (c) est encore plus complexe que les deux premiers dans la mesure où ces matériaux utilisés à la fois pour leurs propriétés mécaniques et leur résistance à la corrosion généralisée sont beaucoup plus sensibles à des corrosions ponctuelles. En effet, pour les aciers inoxydables, il suffit qu'une des trois causes (mécanique, électrique ou chimique) élimine très localement le film passif caractéristique de ces aciers, pour induire des attaques ponctuelles. Bien que les pertes de masse soient la plupart du temps négligeables, des percements (canalisation) ou des ruptures de pièce mécanique peuvent apparaître très rapidement. La présence de chlorures, de sulfures et parfois d'oxygène (en cas de vidange des canalisations par exemple) sont des facteurs très pénalisants. La faible résistivité des fluides induit de nombreuses possibilités de couplage galvanique entre alliages différents, et au niveau des alliages eux-mêmes. Le choix de ces matériaux (aciers inoxydables et alliages) doit être élaboré non seulement en fonction du milieu et des contraintes mécaniques appliquées, mais aussi des conditions d'utilisation.

**2 - DEVELOPPEMENT DES OUTILS DE  
DIAGNOSTICS DE CORROSION**



## 2 - DEVELOPPEMENT DES OUTILS DE DIAGRAPHIE DE CORROSION

### 2.1 - Introduction

Les diagraphies de corrosion dans les cuvelages des puits géothermiques sont encore des mesures peu courantes, et les outils utilisés ont été généralement conçus pour l'industrie pétrolière. Aussi, pour évaluer l'importance de la corrosion présente sur les cuvelages cimentés des puits, une étude concernant les outils et les méthodes de traitements de données associés a été nécessaire. Pour cela, plusieurs campagnes de tests d'outils dans des conditions différentes ont été effectuées. Avant de présenter les résultats de ces tests, il nous a paru utile de rappeler brièvement les caractéristiques de ces outils.

### 2.2 - Description des outils

Actuellement, 4 types d'outils diagraphiques Schlumberger, dont deux nouveaux, sont susceptibles d'être utilisés pour la mesure de la corrosion des cuvelages de puits géothermiques : le CET.D (outil d'évaluation de la cimentation), le ETT.D (outil électromagnétique d'évaluation de l'épaisseur), le diamètreur ou MFC (Multifinger Caliper), la caméra sonique ou BHTV (Borehole Televiewer).

#### \* Outil d'évaluation de la cimentation (CET.D)

La vocation première de cet outil est d'évaluer la qualité de la cimentation derrière le tubage. Pour cela, huit émetteurs-récepteurs ultrasoniques (transducers) mettent le tubage en vibration. Pour couvrir la gamme d'épaisseur des casings rencontrés dans les complétions, l'émission s'effectue sur un spectre de fréquence allant de 270 à 630 KHz, ce qui correspond à des longueurs d'onde ( $\lambda$ ) comprises entre 5 et 15 mm (les fréquences les plus hautes correspondent donc aux tubages les moins épais).

Une bonne adhérence entre le tubage et le ciment se traduira par un amortissement rapide de la résonance, une mauvaise adhérence par une décroissance plus lente (fig. 1).

Mesure des diamètres des cuvelages : l'outil, par des mesures de temps de transit (entre l'onde émise et l'onde reçue), fournit également quatre valeurs de diamètres apparents des cuvelages, calculées à partir des mesures effectuées par les huit transducers et normalisées au niveau d'un neuvième qui, muni d'un réflecteur acoustique, évalue très précisément la célérité de l'onde ultrasonique dans le fluide géothermal.

Mesure de l'épaisseur des cuvelages : les modes normaux de résonance des parois du casing ont des fréquences qui sont approximativement proportionnelles à l'inverse de l'épaisseur. Ils dépendent par ailleurs de la vitesse du son dans l'acier, mais celle-ci peut être considérée radialement comme constante. Le CET.D enregistre sous forme digitale toutes les formes d'onde. Une analyse fréquentielle est réalisée pour chaque réponse et un algorithme de traitement est alors utilisé pour obtenir l'épaisseur.

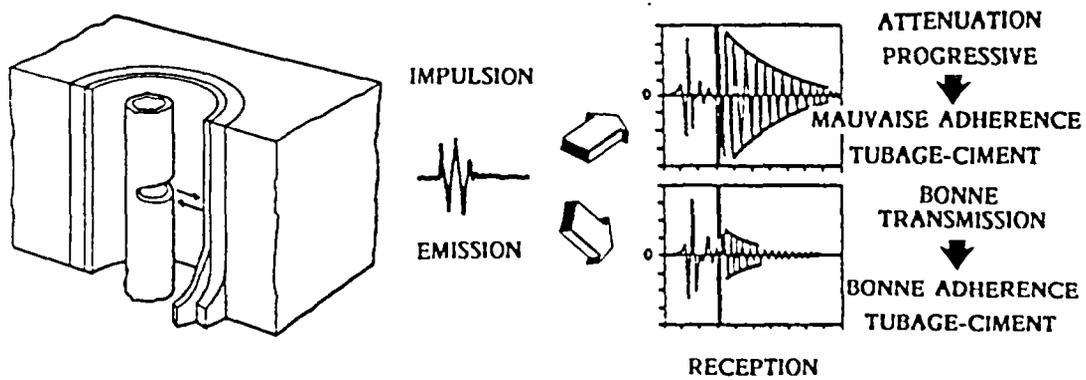


Figure 1 - Principe de la mesure du CET-D

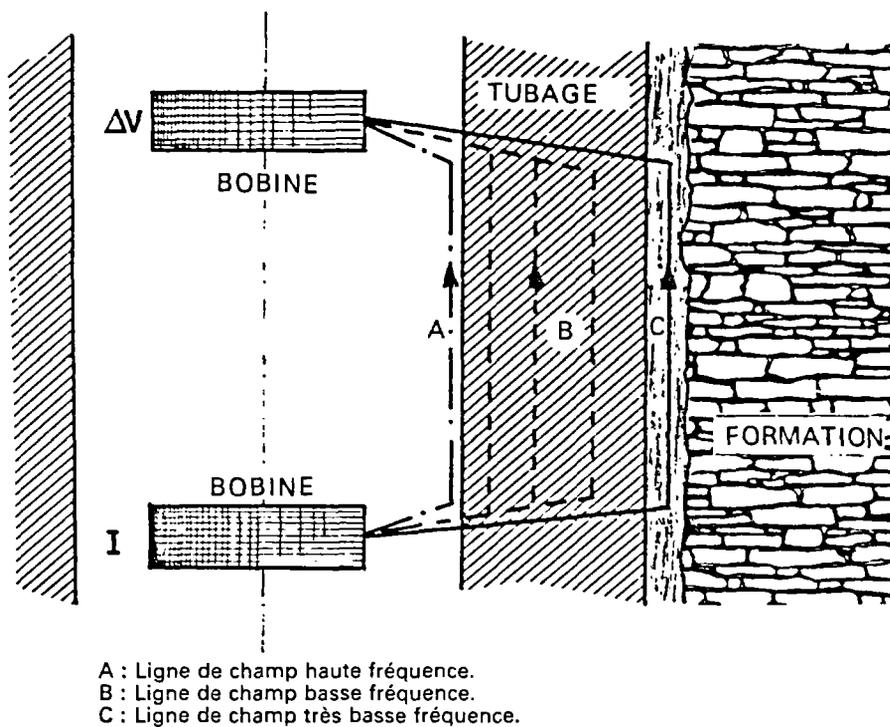


Figure 2 - Utilisation des différentes fréquences de l'ETT-D

## \* Outil électromagnétique d'évaluation de l'épaisseur (ETT.D)

L'outil électromagnétique d'auscultation des tubages qui a été utilisé jusqu'à maintenant sur les installations de géothermie est l'ETT.A (Electromagnetic Thickness Tool A). Son principe de fonctionnement en fait une méthode sophistiquée essentiellement fondée sur une analyse de l'effet de peau (skin effect). Cet effet est directement lié à la fréquence d'excitation du signal ainsi qu'aux propriétés intrinsèques des tubes qui sont leur épaisseur (t), leur géométrie, leur perméabilité magnétique ( $\mu$ ) et enfin leur conductivité électrique ( $\sigma$ ).

Avec cet outil ETT.A, seule une évaluation des variations d'épaisseur des tubages dans le temps est possible. Celle-ci s'effectue de manière indirecte par des mesures de déphasage ( $\Psi$ ) entre les signaux électromagnétiques d'émission et de réception. On obtient grâce à cette méthode des valeurs relatives de perte de métal en comparant des diagraphies espacées dans le temps. Cette technique nécessite une diagraphie de référence ou état zéro qui doit s'effectuer dès la mise en place de la complétion, pour permettre une évaluation "absolue" de l'épaisseur des tubages.

L'équation de base de la "Time lapse technique" est de la forme :

$$\frac{d\Psi}{\Psi} = \frac{1}{2} \frac{d\mu}{\mu} + \frac{1}{2} \frac{d\sigma}{\sigma} + \frac{dt}{t} \quad (1)$$

La mise en service récente d'une nouvelle version de l'ETT (l'ETT.D) permet maintenant de s'affranchir de la diagraphie de référence grâce à une investigation multifréquentielle permettant de quantifier les différents paramètres que sont le diamètre interne, les propriétés électromagnétique  $\mu$  et  $\sigma$ , et l'épaisseur du tubage. Différentes fréquences de travail sont alors affectées à l'évaluation de ces derniers (fig. 2).

### Mesure du diamètre interne

La très haute fréquence ( 60 KHz) est réservée à l'étude des variations du diamètre interne (les lignes de force sont concentrées à l'intérieur du tube). Au niveau métrologique, cela correspond à la mesure et au calcul de l'impédance électromagnétique (Z) de l'acier des tubages qui se définit ainsi :

$$Z = \Delta V_{\text{réception}} / I_{\text{transmission}} \quad (2)$$

Z se trouve être en fait une fonction complexe qui dépend du diamètre interne du tube examiné.

A cette haute fréquence, le signal peut être perturbé par la conductivité électrique du fluide géothermal, l'excentration de la sonde et par les variations électromagnétiques du cuvelage. Pour limiter ces interférences, un deuxième récepteur permet de recevoir un voltage respectivement en phase et en quadrature.

Pour couvrir la gamme des diamètres utilisés en géothermie, il est nécessaire de disposer de différents espacements de bobine. De plus, leur emploi simultané permet une auscultation dans une colonne composite (emboîtement de tube de 7", 9"5/8 et 13"3/8 par exemple).

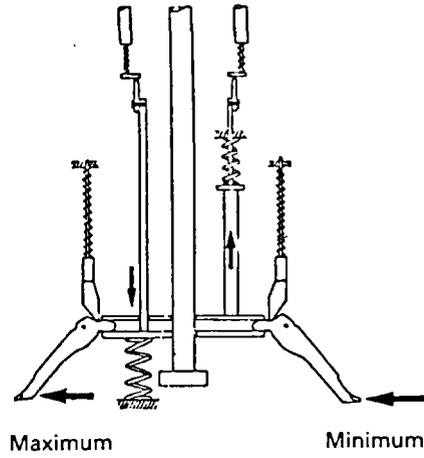


Figure 3 - Principe du MFC  
(Multifinger Caliper)

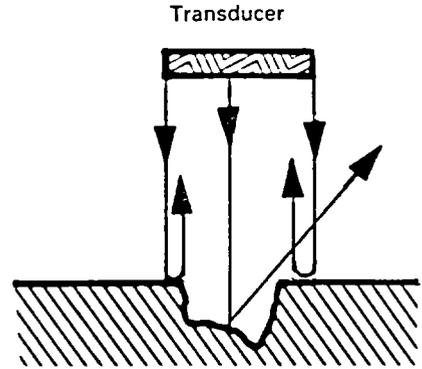


Figure 4 - Dispersion des ondes  
par réflexion (BHTV)

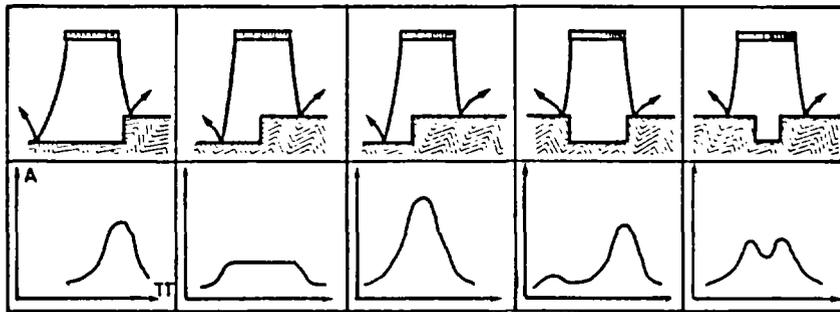


Figure 5 - Rapport amplitude/temps de transit pour divers  
types de corrosion (BHTV)

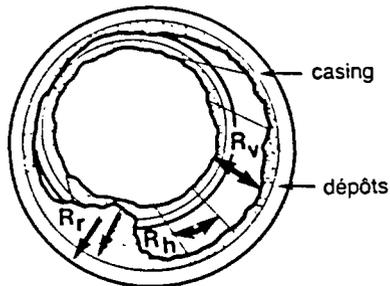


Figure 6 - Coupe d'un casing avec les  
différentes résolutions  
positionnées

## Mesure des propriétés électromagnétiques

Elles s'effectuent à trois fréquences qui s'échelonnent de quelques centaines de hertz à plusieurs kHz. Les résultats sont présentés sous la forme des variations du rapport  $\mu/\sigma$  qui est en fait une fonction du diamètre interne du tubage (ID) et du rapport des tensions  $V_{\text{récepteur}}/V_{\text{air}}$  ou  $V_{\text{air}}$  représente un voltage de référence mesuré en surface.

Ces courbes permettent de distinguer si les variations de Z sont bien dues aux variations du diamètre interne et non aux variations des propriétés électromagnétiques de l'acier, mais elles sont surtout utilisées dans l'interprétation "time-lapse".

## Evaluation de l'épaisseur

La "time lapse technique" peut être employée si on possède un log de référence. Toutefois, il est désormais possible d'obtenir directement une mesure de l'épaisseur en combinant et en différenciant l'équation de phase (1) et l'expression de Z (2). Cette opération s'effectue à des fréquences très basses, de l'ordre de quelques Hz, et choisies en fonction des caractéristiques géométriques de la complétion.

### **\* Diamètre MFC**

Le diamètre MFC (Multifinger Caliper) est un outil mécanique. Les variations du diamètre intérieur du cuvelage, dues en particulier aux dépôts de sulfures et à la corrosion, vont se traduire par le déplacement de palpeurs ou doigts (fig. 3). Ceux-ci agissent immédiatement sur des potentiomètres reliés par une tringlerie composée de bras de levier. Un simple étalonnage permet de transformer le signal électrique en valeur de rayon. Pour l'auscultation des tubages de 7", la sonde possède 36 palpeurs regroupés par 12 sur 3 secteurs de 120°. La diagraphie finale comporte 6 courbes : 3 courbes de maxima et 3 courbes de minima qui sont deux à deux inscrites dans chaque secteur (pour l'auscultation des courbes de diamètres supérieurs, 9"5/8 et 13"3/8, le nombre de doigts est porté respectivement à 60 et à 72). Enfin, le programme automatique du MFC qui inclut une correction polynomiale pour la linéarisation des réponses, inscrit sur l'enregistrement des courbes pouvant représenter le maximum des maxima, le minimum des minima ainsi que diverses moyennes. Grâce à ce type d'investigation, il est possible d'obtenir aisément les rayons apparents du tubage.

### **\* Caméra sonique (BHTV)**

Le cœur de l'outil est un émetteur-récepteur ultrasonique fixé sur l'arbre vertical d'un moteur synchronisé tournant à la vitesse de trois tours par seconde. Au total 250 scrutations vont être déclenchées lors d'une révolution. A chacune d'entre elles, l'outil mesure l'amplitude ainsi que le temps de transit de l'écho. La mesure de ces deux paramètres est relative et fonction du fluide environnant.

L'amplitude (A) et le temps de transit (TT) ne vont pas déceler nécessairement les mêmes anomalies.

La carte des amplitudes est très sensible à l'état de surface et est utilisée pour des études très fines où la dispersion des signaux est peu importante (fig. 4). Par contre, les mesures de temps de transit sont beaucoup moins affectées par ce phénomène et sont à considérer pour des diagnostics "plus grossiers" ou une topographie de corrosion importante (fig. 5).

De par sa haute résolution, le BHTV ne voit son application que dans des cas extrêmement ponctuels (mise en évidence d'anomalies, de perforation...) et doit être réservé à l'auscultation d'endroits stratégiques, déjà mis en évidence par d'autres méthodes comme l'ETT par exemple.

### 2.3 - Résolution théorique des outils

On entend par résolution la distance qui sépare deux événements consécutifs enregistrables. Ce paramètre est à l'origine de la sélection des outils en relation avec les problèmes à évaluer ; par exemple ,un diagnostic de macro-corrosion sur l'ensemble d'un cuvelage s'effectuera avec un outil de grande résolution. On peut définir trois résolutions pour chaque sonde (fig. 6).

- une résolution verticale (Rv) qui est algébriquement le quotient de la vitesse de logging par la fréquence de transmission des informations (téléométrie) :

$$RV \text{ (cm)} = \frac{V \text{ (cm/s)}}{f \text{ (Hz ou n c/s)}}$$

- une résolution horizontale (Rh) qui est fonction d'un certain nombre de paramètres qui sont, pour les plus importants : la taille des capteurs (doigts, transducteurs,...), leur écartement ou espacement, ainsi que les diamètres respectifs de la sonde et du casing,
- enfin, une résolution radiale (Rr) qui dépend de la distance qui sépare les capteurs de la paroi du tubage, de la nature physique, du type d'auscultation (onde électromagnétique ou acoustique) et de la densité du fluide géothermal. Pour certains outils, deux résolutions radiales peuvent être définies: l'une sur l'évaluation des rayons, et l'autre sur les épaisseurs des tubes.

#### \* Couverture d'auscultation

Elle est en principe fonction de l'outil et représente le pourcentage de surface de tubage ausculté. Par exemple, le CET.D, de par la disposition de ses transducteurs sur une hélice, ne pourra fournir des informations que sur huit génératrices. D'autre part, la rotation de ce dernier dans certains cas pourra diminuer cette couverture (recouvrement des mesures).

#### \* Limitations

La plupart des outils fonctionnent jusqu'à une température voisine de 175°C et des pressions de 1400 bars (20 000 psi), sauf pour le BHTV. Outre les caractéristiques intrinsèques à la sonde (électronique essentiellement), la mesure peut être limitée par la nature même du phénomène physique étudié, notamment lorsqu'il s'agit de l'atténuation des ondes ultrasoniques dans les fluides. En général, pour les problèmes rencontrés dans les exploitations du Dogger, ces limites ne sont jamais atteintes (les caractéristiques d'un puits moyen sont une température d'environ 70°C, et une colonne d'eau de 1 900 m avec une densité voisine de 1).

**TABEAU 1 :** Tableau récapitulatif des caractéristiques des différents outils, à partir d'une synthèse des documents techniques fournis par les fabricants.

Outils (auscultation des tubages 7")	Résolution verticale mini. (mm)	Résolution horizontale mini. (mm)	Résolution radiale minimum (diamètre) (mm)	Résolution radiale minimum (épaisseur) (mm)	Couverture d'auscultation (%)	Température max. (°C)	Pression maximale (bars)	Limitation due au fluide	Ø des casings (")
MFC	5,1	9,2	0,25 (rayon)	/	30	175	1400	aucune	7- 13 3/8
ETT.D	50	/	0,6 (diamètre)	0,25	100	175	1400	aucune	7- 10 3/4
CET.D	25,4	20	0,1 (rayon)	0,7	40	175	1400	d < 1,6	7- 13 3/8
BHTV	5	5	0,5	/	100	150	1000	d < 1,56 bonne détection à d = 1,25	7- 9 5/8

MESURE OUTIL	EPAISSEUR RESIDUELLE DU CASING	DIAMETRE INTERIEUR SANS DEPOT	DIAMETRE INTERIEUR AVEC DEPOTS	RUGOSITE	CORROSION INTERNE S.S	CORROSION EXTERNE S.S
ETT.D*	OUI	OUI	NON	NON	OUI	OUI
CET.D	NON	NON	OUI	OUI**	OUI	OUI
BHTV	NON	NON	OUI	OUI	NON	NON
MFC	NON	NON	OUI	OUI	NON	NON

\* L'ETT.D est le seul outil qui évalue les pertes de métal (ou corrosion *sensu stricto*) à la fois internes et externes.

\*\* Seulement dans les cas de dépôt très faible (la méthode de résonance nécessitant une calibration rigoureuse de l'outil).

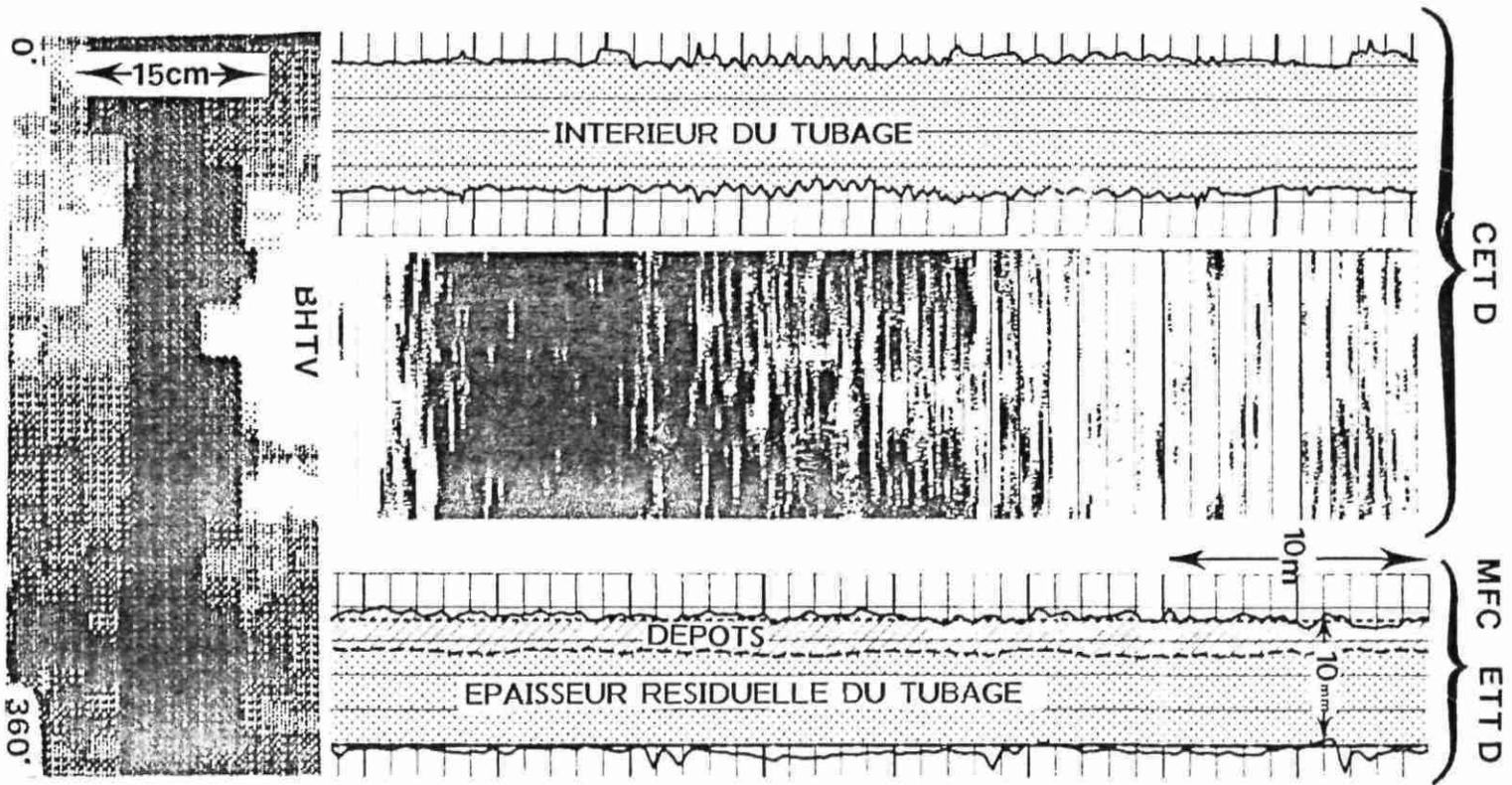


Figure 7 - Exemple d'une diagraphie composite

## 2.4 - Résultats et conclusions

Les tests d'outils diagraphiques ont été réalisés sur différentes exploitations géothermiques du Bassin Parisien. Les résultats se présentent sous forme de log, c'est-à-dire d'enregistrement des paramètres tels que les diamètres, épaisseurs..., en fonction de la profondeur, et le cas échéant sous forme numérique, ce qui permet à tout moment d'accéder à l'information et de pouvoir effectuer des traitements ultérieurs. Un log composite fournissant un diagnostic complet est présenté en fig. 7 qui rassemble différentes imageries. Celles-ci sont des résultats immédiatement disponibles sur le terrain (diagraphie CET.D), ou plus tardifs car traités sur ordinateur (MFC et ETT.D).

De gauche à droite, on observe (Fig. 7) :

- 2 des quatre calipers CET.D où la surface en tramé simule l'intérieur du tubage ;
- d'une image développée de 0 à 360° de la cimentation où les parties sombres indiquent une bonne cimentation ;
- et enfin, une représentation qui est la plus significative quant aux progrès qui ont été réalisés ces derniers mois. Elle restitue en effet "une stratigraphie du cuvelage" où dépôts de sulfures et corrosion s'identifient clairement. Sur cet exemple, l'auscultation a été réalisée après un curage mécanique du puits, ce qui permet de distinguer d'une part que le tubage a retrouvé sa côte nominale (but de l'opération) et d'autre part, que dépôts résiduels et corrosion se superposent dans des proportions qui peuvent être maintenant quantifiées.

En général, lorsque de bonnes conditions sont réunies, l'image BHTV est remarquable de par sa définition et son pouvoir séparateur (très bonne résolution). Ici, l'outil a mis en évidence une anomalie circonférencielle sur la carte des temps de transit (cette imagerie peut s'apparenter dans une certaine mesure à une vue photographique).

Les principaux résultats de quatre campagnes de tests d'outils peuvent être résumés de la façon suivante

- La première campagne a été effectuée sur l'exploitation géothermique du Dogger la plus ancienne du Bassin Parisien (Doublet de Melun l'Almont, 1969). Le fluide présente un faible potentiel de dépôt. Les mesures effectuées n'ont pas révélé une corrosion généralisée importante des cuvelages. Sur huit ans d'exploitation, la perte d'épaisseur de métal a été inférieure à 5 % ; ce qui correspondrait, en supposant une vitesse de corrosion constante et homogène, à une perte d'environ 50  $\mu\text{m}/\text{an}$ , ce qui est très faible. Les diagraphies effectuées ont cependant pu mettre en évidence deux zones très localisées ayant subi des dommages plus importants.
- La seconde campagne (Exploitation de SEVRAN - Août 1986) avait pour objectif l'analyse des réponses des outils soniques dans des puits présentant des dépôts importants de sulfures de fer. Il n'a pas été possible d'accéder dans ces conditions à des informations satisfaisantes sur la corrosion [ 3 ].
- Sur le site de la Courneuve Nord, avec des conditions de début de colmatage de puits identique à ci-dessus, une diagraphie électromagnétique a permis d'évaluer la perte d'épaisseur de métal depuis le début de l'exploitation (1983) à environ 17 % (fig. 8). Ceci correspond à une vitesse de corrosion de 390  $\mu\text{m}/\text{an}$  avec les mêmes hypothèses que précédemment [ 4 ].

QCID	
0.0	1.0000
COD (IN)	
6.0000	7.0000
CIDS (IN)	
6.0000	7.0000

QCID : Qualitat Casing inner diameter

COD : Computed outside diameter  
(inches)

CIDS : Electromagnetic Casing inner  
diameter long spacing  
(inches)

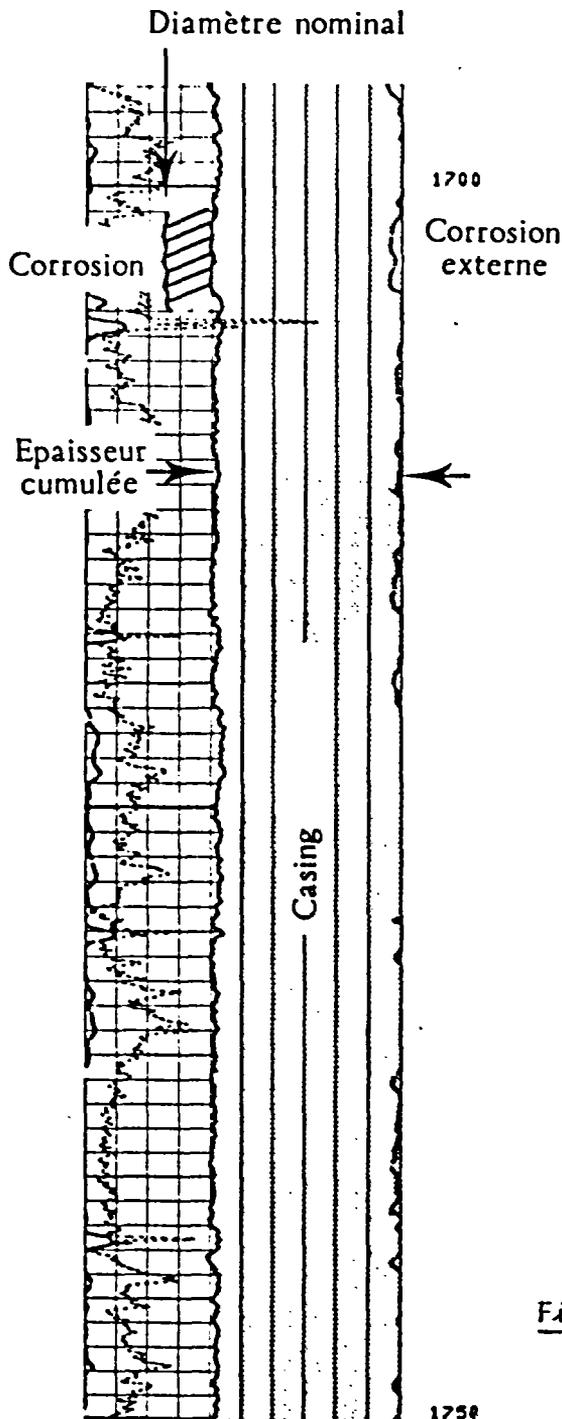


Figure 8 - Enregistrement des variations  
d'épaisseur du tubage 7"

- Une dernière campagne de test a été effectuée dans des conditions contrôlées. Il a été descendu dans un puits test une colonne composée à la fois de tubes corrodés (provenant de la colonne de suspension d'une exploitation géothermique) et des tubes neufs ayant subi des usinages. Ainsi, les résultats des tests ont pu être confrontés à une analyse métrologique directe qui a révélé de très bonnes résolutions d'outils dans des conditions d'expérimentations proches de celles d'une exploitation [ 5 ].

Ces outils mesurent des grandeurs physiques différentes avec des résolutions très distinctes, l'objectif ici étant l'évaluation de la corrosion. Aussi, il est primordial de sélectionner en fonction des informations sur le puits (présence ou non de dépôts, complétion, ancienneté, diagraphies antérieures), la ou les diagraphies opportunes.



**3 - TESTS DE CORROSION  
SUR EPROUVETTES**



### **3 - TESTS DE CORROSION SUR EPROUVETTES**

#### **3.1 - MISE AU POINT D'UN PILOTE DE CORROSION**

##### **3.1.1 - Description**

Une unité de test de corrosion sur coupons placés dans les conditions d'un réseau de surface d'exploitation géothermale a été étudiée puis réalisée par l'IMRG.

Cette unité permet, à partir de la dérivation d'une partie du débit de l'exploitation, de soumettre différents coupons métalliques à la corrosion au contact du fluide géothermal, sans que celui-ci ne subisse d'altération (dégazage, oxydation au contact de l'atmosphère, chute de température,...).

Pour cela, il a été nécessaire de concevoir une véritable sous-station autonome, avec une pompe volumétrique de circulation, et différents moyens de mesures de pression, de débit et de température. La régulation de cette unité fonctionnant sur de longues périodes (plusieurs mois) a nécessité la mise en oeuvre d'un suivi automatisé pour l'enregistrement des données ainsi que pour la gestion des sécurités. L'acquisition des différents paramètres de l'exploitation géothermale (débit, pression) est aussi nécessaire pour stopper automatiquement la circulation dans l'unité pilote, en cas de problèmes sur l'exploitation, ainsi que pour la compréhension finale des résultats.

Trois réacteurs d'une contenance de 0,5 m<sup>3</sup> environ sont placés en séries (fig. 9). Le premier a pour objectif de tester le matériau quantitativement le plus représenté dans la plupart des boucles géothermales, c'est-à-dire l'acier constituant le cuvelage de puits ; les second et troisième réacteurs contiennent les différents matériaux et sont séparés par un système de filtration (3 µm) et d'ultra-filtration (0,2 µm) permettant de maintenir autant que possible le troisième réacteur à l'abri de l'activité bactérienne. L'ensemble du pilote est préalablement stérilisé avant le début des tests.

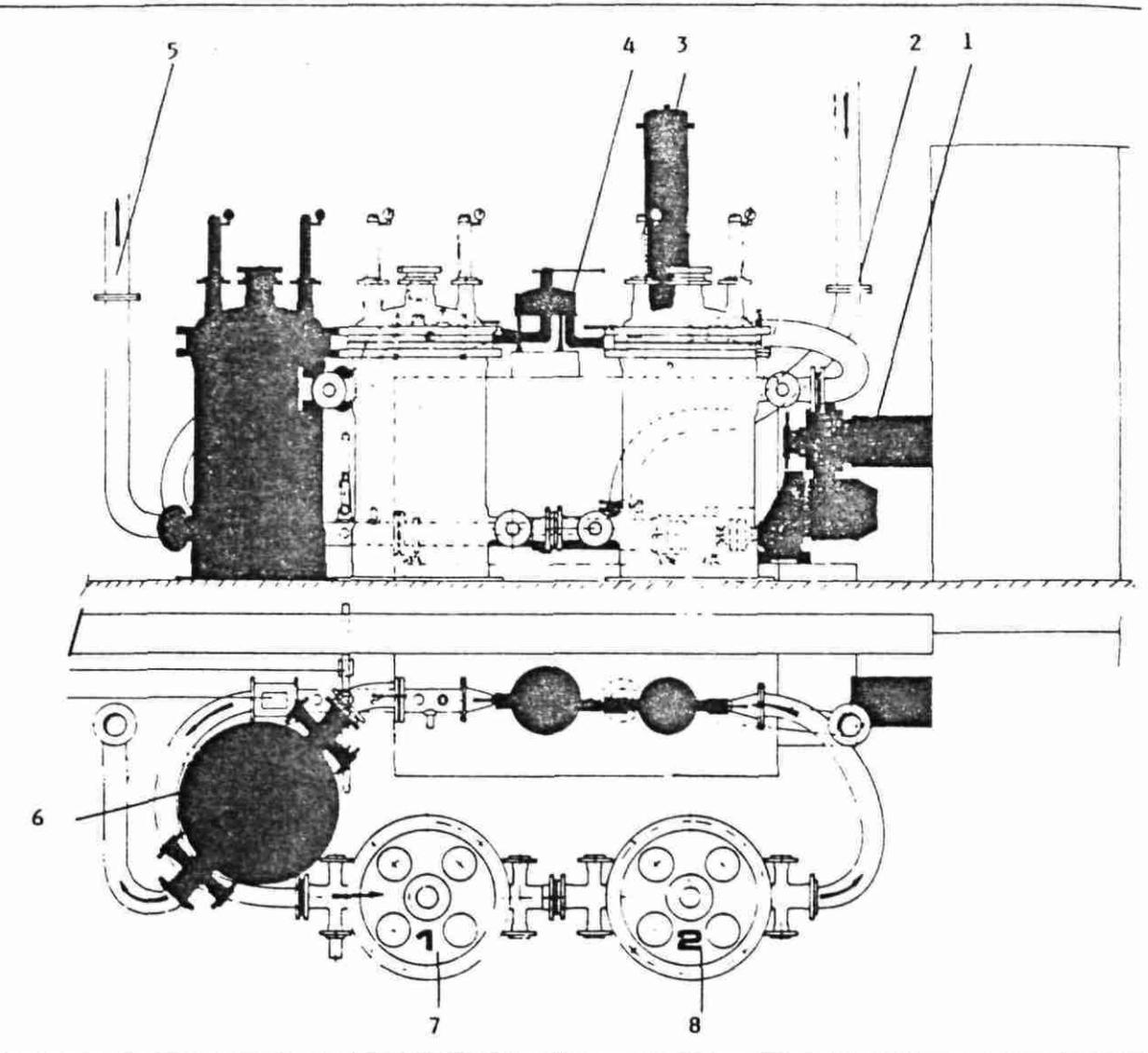
Les différents coupons sont placés dans ces réacteurs réalisés en matériaux composites insensibles à la corrosion. Il sont maintenus sur des plateaux en PVC surchloré à l'aide de visserie nylon.

##### **3.1.2 - Environnement et fonctionnement du pilote**

Cette unité a permis de réaliser deux campagnes de test. Elle a tout d'abord été mise au point sur l'exploitation de Melleray (Loiret). Une première campagne de mesure (1986) a été effectuée sur ce site exploitant le réservoir géothermique du TRIAS. Le pilote a ensuite été transporté et raccordé sur une exploitation du Dogger. Le site de Coulommiers (Seine et Marne) a été choisi pour de multiples raisons dont principalement :

- salinité du fluide importante (minéralisation totale : 31,8g/l)
- température la plus élevée du bassin (83°C en tête de puits)
- fluide à faible potentiel de dépôt (concentration en sulfures dissous inférieure à 3 mg/l)

Ce troisième critère était important dans la mesure où la présence d'une épaisse couche de dépôts pouvait perturber les contacts métal/fluide, et la mise en évidence des processus de corrosion s.s..



- Unité test de corrosion

- 1 : pompe volumétrique à débit variable 2.24 m<sup>3</sup>/h - 6 bars
- 2 : arrivée de l'eau géothermale DN 100
- 3 : filtre 3 microns à cartouches polypropylènes
- 4 : filtre 0.2 microns à membranes polycarbonates
- 5 : retour du fluide géothermal dans l'installation
- 6, 7, 8 : réacteurs en résine polyester, fibre de verre - diamètre intérieur 600 mm

Figure 9 - Schéma de principe du pilote de corrosion

Les principales caractéristiques et les analyses chimiques des fluides géothermaux ayant circulés dans le pilote de corrosion à Melleray et Coulommiers sont reportées dans le tableau 2.

#### **\* Campagne de tests à MELLERAY**

Trois périodes de tests ont été réalisées à Melleray. L'ensemble des coupons a d'abord été placé dans les réacteurs, puis retirés successivement à la fin des 1ère, 2ème et 3ème périodes.

1ère période (A) : Echantillons ayant baignés pendant 218 heures (soit 9 jours) dans le fluide géothermal sans échange avec l'atmosphère, dont 128 heures de circulation du fluide à 4,5 m<sup>3</sup>/h en moyenne (environ 580 m<sup>3</sup> de fluide géothermal).

2ème période (B) : Echantillons ayant baignés pendant 1074 heures (soit 44 jours) dans le fluide géothermal avec échange atmosphérique au cours du prélèvement des coupons de la 1ère période A, dont 335 heures de circulation (environ 1510 m<sup>3</sup> de fluide géothermal).

3ème période (C) : Echantillons ayant baignés pendant 1770 heures (soit 73 jours) dans le fluide géothermal avec échange atmosphérique limité lors des prélèvements des coupons des périodes A et B, dont 858 heures de circulation en température et pression de réseau géothermal ( 71°C, 3 bars). Le débit total passé les réacteurs est approximativement de 4440 m<sup>3</sup> de fluide géothermal.

#### **\* Campagne de tests à COULOMMIERS**

Deux périodes de tests ont été réalisées à Coulommiers. Les coupons métalliques ont été placés au début de chacune de ces deux périodes.

1ère période (A) : Coupons ayant baignés pendant 563 heures (soit 24 jours) dans le fluide géothermal, dont 373 heures de circulation effective ; ce qui représente un volume total de fluide ayant circulé dans les réacteurs de 1327 m<sup>3</sup> environ. La température moyenne d'entrée du fluide était de 82,8°C, tandis que la température moyenne de sortie était de 77°C.

2ème période (B) : Coupons ayant baignés pendant 1896 heures (soit 79 jours) dans le fluide géothermal, dont 1491 heures de circulation effective ; ce qui représente un volume total de fluide ayant circulé dans les réacteurs de 7715 m<sup>3</sup> environ. Les températures moyennes d'entrée et de sortie étaient respectivement de 82,8 et 77°C.

**TABLEAU 2 : Principales caractéristiques physiques et chimiques des fluides géothermaux ayant circulés dans le pilote de corrosion à MELLERAY et COULOMMIERS.**

<u>Caractéristiques du fluide à la sortie du forage de production</u>	MELLERAY	COULOMMIERS
Débit de production (m <sup>3</sup> /h)	150-40	180-120
Pression de production (bars)	4,9	8
Température de production (°C)	72,4	83

<u>Analyse chimique du fluide</u>		MELLERAY	COULOMMIERS
pH		6,17	6,24
Eh/	(mV)	-140	
Na	(ppm)	11000	10 080
K		320	130
Ca		1 236	1 693
Mg		409	341
Fe		6,1	0,2
NH <sub>4</sub>		12,8	31,1
Cl		20 000	18 270
SO <sub>4</sub>		1 760	1 204
HCO <sub>3</sub>		319	262
H <sub>2</sub> S		<0,1	2,7
SO <sub>2</sub>		37	42,9
B		16,1	17,8
F		1,3	6,2
Gas/liquid ratio (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )		0,1	0,092

<u>Analyse des gaz présents dans le fluide</u>	MELLERAY (26/11/1985)		COULOMMIERS
	gaz libres mole %	gaz dissous mole / l	gaz libres mole %
CO <sub>2</sub>	29,3	5,0.10 <sup>-3</sup>	34,2
N <sub>2</sub>	63,1	<1,1.10 <sup>-6</sup>	26,3
O <sub>2</sub>	0,03	1,6.10 <sup>-6</sup>	0,005
Ar	0,17	2,3.10 <sup>-4</sup>	0,19
H <sub>2</sub>	0,031	3,3.10 <sup>-6</sup>	0,002
He	1,02	3,3.10 <sup>-7</sup>	0,41
CH <sub>4</sub>	6,2	5,3.10 <sup>-5</sup>	34,2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,019	1,2.10 <sup>-7</sup>	2,26
H <sub>2</sub> S	<0,001	-	0,13

## **3.2 - LES DIFFERENTS MATERIAUX TESTES**

### **3.2.1 - Selection des matériaux testés**

Une gamme variée de matériaux métalliques a été sélectionnée pour subir les tests de corrosion : aciers au carbone et faiblement alliés, fontes, aciers inoxydables et alliages divers (Tableau 3). Il s'agit tout d'abord de matériaux couramment employés dans les installations géothermiques du Bassin Parisien, comme l'acier au carbone API K55 constituant les tubings et les casings de nombreux puits géothermiques, ou comme l'acier inoxydable AISI 316L qui est largement utilisé dans différentes parties des installations de surface. D'autre part, nous avons retenu un certain nombre de matériaux nouveaux, qui ne sont pas actuellement utilisés, mais qui pourraient représenter des solutions de remplacement pour résoudre les problèmes de corrosion spécifiques au milieu géothermal (Tableau 4).

Les matériaux ont été obtenus soit directement auprès des aciéristes, soit par l'intermédiaire de transformateurs dans le cas des nuances entrant dans la fabrication de matériels (organes de pompes par exemple). Les caractéristiques mécaniques et les compositions chimiques reportées dans les tableaux 4 et 5 nous ont été communiquées par ces différents fournisseurs.

### **3.2.2 - Méthodes de préparation et d'observation des éprouvettes**

La préparation des éprouvettes a été faite suivant les recommandations générales de l'ASTM [ G4-68 (1982), G1-81, G46-76 (1980), G49-76 (1982) ]. Plusieurs configurations d'éprouvettes ont été définies, répondant à différents objectifs. Leurs dimensions sont indiquées dans le tableau 6. Lors des tests réalisés à Coulommiers, les éprouvettes ont été doublées pour la plupart des matériaux.

- Les conditions favorables à la corrosion cavernueuse provoquée ont été simulées grâce à des entretoises de 30 mm de diamètre disposées sur les deux faces des coupons (code A).
- Les éprouvettes sous tensions (code C) fixées à un support métallique rigide recouvert d'un revêtement de Nickel-Kanigen, ont été mises sous tension à la température du fluide géothermal, à 80 % de leur limite élastique à l'aide d'une clé dynamométrique.
- A Coulommiers, les éprouvettes (code A) destinées aux mesures de perte de poids ont été testées sous deux états de surface : un état brut de "fini industriel", et un état poli (polissage à l'oxyde de chrome et diamant sur feutre).

Avant d'être immergées, les éprouvettes ont été soigneusement préparées : dégraissage à l'acétone et au trichlorethylène, lavage à l'eau distillée puis à l'éthanol, séchage, et enfin lavage-rincage à l'hexane suivi d'un séchage à l'azote. Les aciers inoxydables ont été repassivés dans une solution HNO<sub>3</sub> à 20 % pendant 20 minutes à température ambiante. Les éprouvettes ainsi préparées ont été pesées avec une précision de 0,1 mg.

Les coupons tests sont fixés sur des plateaux en P.V.C. surchloré à l'aide de visserie nylon pour éviter tout couplage galvanique entre les différents métaux ; ces plateaux étant empilés les uns sur les autres dans les réacteurs.

**TABLEAU 3** : Tableau récapitulatif des différents types de matériaux sélectionnés ayant subis les différents tests de corrosion à MELLERAY (Trias) et COULOMMIERS (Dogger)

MATERIAU				TEST		
TYPE	APPELLATION	DESIGNATION A.F.N.O.R.	PROVENANCE	MELLERAY	COULOMMIERS	
				9, 44 et 73 jours	24 jours	79 jours
Acier au carbone	API K55		Sté VALLOUREC	x	x	x
Fontes	Ni-Resist type 1 Ni-Resist type D2		Sté GUIGNARD	x	x	x
Acier faiblement allié	A.P.S. 24	10 CA 16	POMPEY			x
Aciers inoxydables ferritique et super ferritique	180 MoT	Z6 CDT 18-02		x	x	x
	290 Mo	Z2 CDT 29-04	USINOR	x	x	x
Aciers inoxydables austénitiques	AISI 316L Sanicro 28	Z2 CND 17-12	USINOR	x	x	x
		Z1 NCDU 31-27		x	x	x
Aciers inoxydables austéno-ferritiques	SAF 22.05 URANUS 35N URANUS 45N URANUS 52N	Z5 CND 21-08	USINOR	x	x	x
		Z5 CN 23-04				x
		Z5 CND 22-06				x
		Z5 CNDU 26-06				x
Aciers inoxydables martensitiques	SOLEIL A7 SOLEIL D5	Z40 C14	USINOR			x
		Z50 CD 15				x
Acier inoxydable à durcissement structural	17-4-Ph	Z6 CNU 17-04	USINOR			x
Titane	T 35		Sté VICARB	x	x	x
Alliage base Cu	Cuproaluminium	U A9 NFe	Sté GUIGNARD	x	x	x
Alliage base Ni	MONEL K500	N-13 U30 A3	Sté GUIGNARD	x	x	x
Revêtement	Ni-Kanigen		Sté C.F.T.S.	x	x	x

**TABLEAU 4 : Caractéristiques mécaniques des différents matériaux testés (valeurs communiquées par les différents fournisseurs) et leur domaines d'utilisation actuels ou possibles en géothermie.**

MATERIAU			CARACTERISTIQUES MECANIQUES			DOMAINES D'UTILISATION ACTUELS	DOMAINES D'UTILISATION POSSIBLES
TYPE	CODE ETUDE	APPELLATION	LIMITE ELASTIQUE à 0,2 % (daN/mm <sup>2</sup> )	CHARGE DE RUPTURE (daN/mm <sup>2</sup> )	ALLONGEMENT (%)		
Acier au carbone	A	API K55				Tubings, casings	
Fontes	J	Ni-Resist type 1		17,5-21		organes de pompes	
	K	Ni-Resist type 2	22-25	36-47	8-20		Organes de pompes Canalisations
Acier faiblement allié	D	APS 24				(domaine marin)	Casings
Ferritiques	N	180 MoT					Tuyauterie de surface
	L	290 Mo	49,5	64	30		Echangeur, Vannes
Austénitiques	F	AISI 316L	> 19,5	49	> 45	crepines, organes de pompe canalisations	
	San	Sanicro 28	> 22	51-76	> 40		Echangeur Organe de pompes
Austéno-ferritiques	Saf	SAF 22-05	≥ 44	> 73,5	≥ 25		Echangeur Organes de pompes Vannes Tubings
	Q	Uranus 35N	≥ 40	60-82	≥ 25		
	R	Uranus 45N	≥ 48	68-88	≥ 25		
	S	Uranus 52N	≥ 45	70-90	≥ 25		
Martensitiques	V	Soleil A7	145	182	5		Organes de pompes Tubings
	W	Soleil D5	155	190	2,5		
Acier à durcissement structural	X	17-4-Ph	≥ 135	≥ 141,5	7		Organes de pompe
Titane	M	T 35	≤ 0,9	≤ 45	≥ 30	Echangeur	
Alliage base Cu	I	Cuproaluminium	33,5-37,5	70-72	18	pompes, vannes	
Alliage base Ni	H	MONEL K500	32	64	44	masse tige de forage	
revêtement	G	Ni-Kanigen				vannes, tête de puits	

**TABLEAU 5A : Composition chimique des différents matériaux testés (autres que les aciers inoxydables).**

MATERIAU			COMPOSITION CHIMIQUE (%)												
TYPE	CODE ETUDE	APPELLATION	C	S	P	Mn	Si	Ni	Cr	Cu	Ti	Al	Fe	Autres	
Acier au carbone	A	API K55	0,35	0,004	0,01	1,24	0,34	0,085	0,15					soide	0,02 Mo
Fontes	J	Ni-Resist type 1	2,8	< 0,01	0,03	0,8	2,7	16,6	2,05	6				soide	
	K	Ni-Resist type D2	2,8	< 0,01	0,03	0,8	2,85	19,7	1,5					soide	0,035 Mg
acier faiblement allié	D	APS 24	0,10			0,4	0,4		4			0,9		soide	
Titane	M	T 35	0,08											soide	0,05 N 0,12 0,015 H2
alliage base Cu	I	Cuproaluminium				1,22	0,08	4,74		soide		10,14	4,2		0,08 Zn 0,01 Sn 0,02 Pb
alliage base Ni	H	MONEL K500	0,115	0,006		0,63	0,17	64,5		30,2	0,5	2,95	0,66		
Revêtement	G	Ni-kanigen				7		93							

**TABLEAU 5 B : Teneur en principaux éléments d'alliage des aciers inoxydables testés**

MATERIAU			COMPOSITION CHIMIQUE (%)						
TYPE	CODE ETUDE	APPELLATION	C	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Autres
Ferritiques	N	180 MoT	0,017	0,25	18,3	1,85		0,27	0,024 N
	L	290 Mo	0,021	0,34	28,5	3,76		0,61	{ 0,06 Al 0,022 N
Austénitiques	F	A1S1 316L	0,017	11,1	17,5	2,12			0,032 N
	San	Sanicro 28	< 0,02	31	27	3,5	1		
Austéno-ferritiques	Q	Uranus 35N	< 0,03	4,5	23				0,1 N
	R	Uranus 45N	0,022	5,7	22	2,74	< 0,4		0,14 N
	Saf	SAF 22.05	< 0,03	5,5	21	3			0,14 N
	S	Uranus 52N	< 0,03	6,5	25	3,0	1,3		0,16 N
Martensitiques	V	Soleil A7	0,44		13,3				
	W	Soleil D5	0,52		14,8	0,5			
durcissement structural	X	17-4-Ph	0,045	4,5	16,0		3,5		0,3Nb

Lors de leur sortie des réacteurs à la fin des tests, les éprouvettes corrodées ont été soigneusement lavées dans l'eau distillée pour éliminer tout élément soluble déposé à la surface (en particulier chlorures), séchées dans une étuve, et stockées à l'abri de l'humidité. Certaines éprouvettes, destinées à l'étude des produits de corrosion et des dépôts, ont été placées immédiatement après leur sortie dans des cellules étanches contenant du fluide géothermal sous pression, pour éviter toute oxydation des phases minérales au contact de l'air (notamment sulfures).

Un premier examen visuel et une pesée des éprouvettes sont effectués, avant de procéder à un décapage chimique pour éliminer les éventuels produits de corrosion présents en surface. Deux méthodes de décapage chimique ont été employées (Tableau 7). L'efficacité du décapage était jugée visuellement et par des mesures successives de perte de masse. Les éprouvettes de titane quant à elles, sont simplement brossées à l'aide d'une brosse nylon. Après ce décapage, les coupons sont rincés à l'acétone, séchés, pesés et stockés à l'abri de l'humidité dans des récipients contenant un dessiquant (silicagel). Ils sont ultérieurement observés en détail, au microscope métallographique et au microscope électronique à balayage.

Le calcul du taux de corrosion est basé sur la perte de poids enregistrée par les éprouvettes (code A). L'intensité de la corrosion cavernueuse provoquée, développé en bordure et sous le joint de nylon est évaluée d'après la profondeur d'attaque maximale et la surface affectée. Quant à la corrosion par piqûres, elle est appréciée à partir de différentes mesures : densité et forme des piqûres, profondeur maximale de piqûration, profondeur et diamètre moyens des 10 plus importantes piqûres observées. Les coupons sous tension (code C) et sous contrainte (code D) sont examinés en vue de déterminer le développement éventuel d'une fissuration sous contrainte.

**TABLEAU 6** : Dimensions des éprouvettes mises en essai dans les réacteurs du pilote de corrosion

CODE	FORME	DIMENSION (mm)				OBJECTIFS
		LONGUEUR	LARGEUR	EPAISSEUR	DIAMETRE	
A	Plaquette	50	50	3		observation générale de la corrosion mesures de perte de poids corrosion ca verneuse provoquée
B	Plaquette	65	25	3		observation du biofilm éventuel
C	Plaquette	70	5	3		corrosion sous tension
D	C-Ring		10	3	29	corrosion sous contrainte

**TABLEAU 7** : Les deux méthodes de décapage chimique employées pour éliminer les produits de corrosion à la surface des coupons corrodés.

<u>METHODE A</u>	<u>MATERIAU</u>
Solution HCl 15 % + Inipol AD 32 à 2% durée : 4 heures Température ambiante	Acier au carbone Acier faiblement allié Fonte alliage base Ni alliage base Cu
<u>METHODE B</u>	
Nettoyage préalable au permanganate Solution acide citrique 5 % + Norust 575 à 0,2% Durée : 1 heure Température ambiante	Aciers inoxydables

### **3.3 - SYNTHÈSE DES OBSERVATIONS EFFECTUÉES SUR LES COUPONS CORRODÉS**

La corrosion des matériaux métalliques en milieu géothermique a déjà fait l'objet de nombreuses descriptions. Avant de présenter les résultats de ces essais de corrosion, il est utile de rappeler brièvement les principaux types d'attaque observées, susceptibles d'affecter les différents matériaux que nous testons au cours de cette étude (fig. 10). Pour cela, nous nous sommes basés sur de nombreux travaux, en particulier : l'ouvrage de l'ASTM "Geothermal Scaling and Corrosion" [ 6 ], et le document BRGM n° 78 publié à l'issue des "Journées d'étude sur le comportement des canalisations pour le transport des eaux géothermales, Orléans, 20-21 mars 1984" [ 7 ].

Ensuite, nous présentons les observations faites sur les coupons corrodés de chaque type de matériaux testés à Melleray et Coulommiers, dans l'ordre suivant :

- les aciers doux et faiblement alliés,
- les Fontes Ni-Resist,
- les aciers inoxydables austénitiques,
- les aciers inoxydables ferritiques et super ferritiques,
- les aciers inoxydables martensitiques,
- les aciers inoxydables à durcissement structural,
- les aciers inoxydables austéno-ferritiques,
- le Titane,
- l'alliage base Cuivre (cuproaluminium),
- l'alliage base Nickel (Monel K500),
- le revêtement de Nickel chimique (Ni-Kanigen).

#### **3.3.1 - Les différents types de corrosion décrits en milieu géothermal**

##### **\* Corrosion généralisée ou uniforme (general corrosion)**

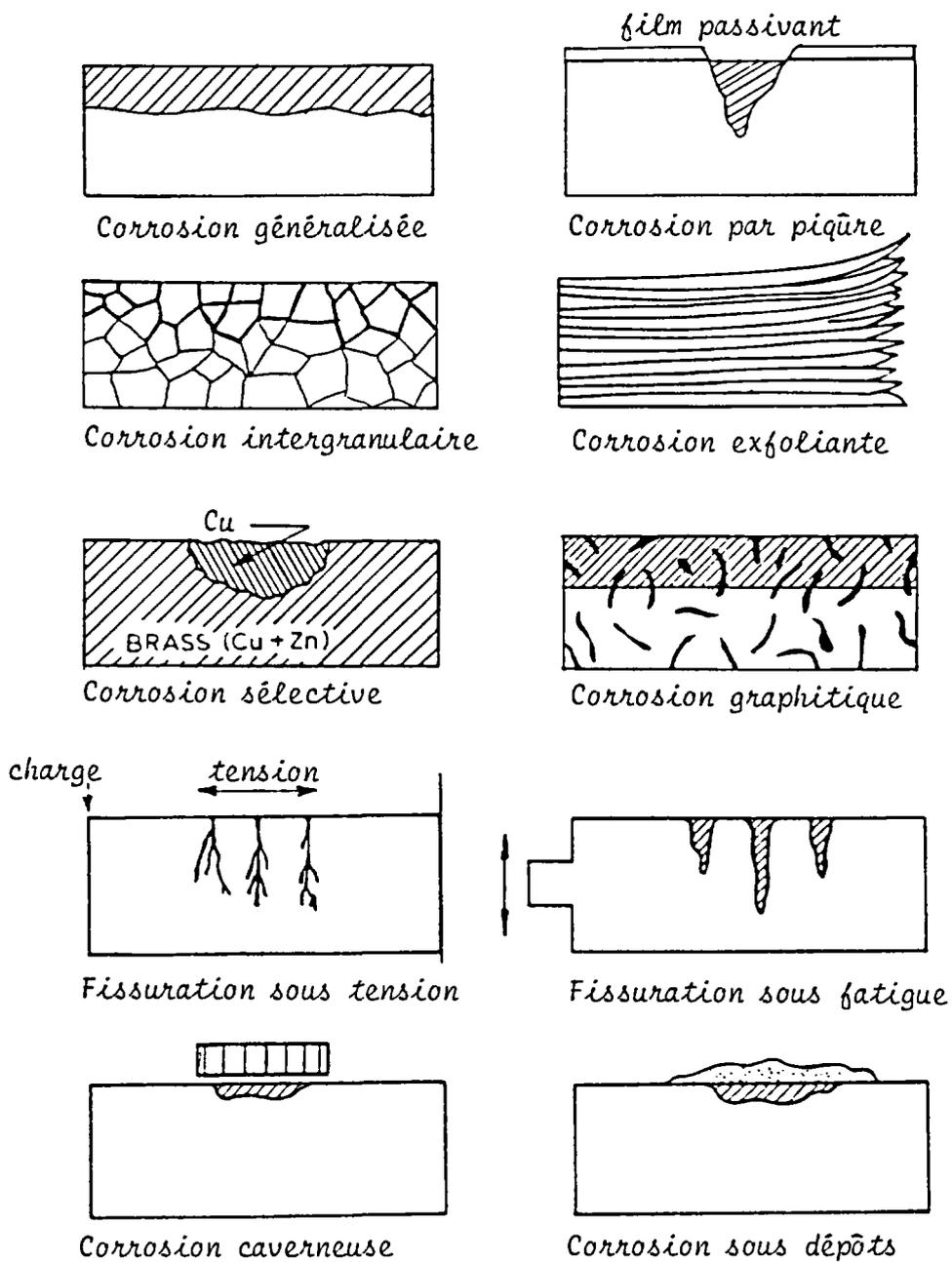
Il s'agit d'une corrosion électrochimique dans laquelle on ne peut séparer les surfaces anodiques et cathodiques (micro-cellules électrochimiques). Il en résulte une attaque uniforme et régulière de la surface du métal, avec la formation d'une couche de produits de corrosion. Cette dernière peut jouer un rôle protecteur, comme dans le cas de certains aciers ou l'addition d'éléments alliés conduit à la formation d'un film d'oxydation protecteur qui empêche la poursuite de l'attaque. Mais, dans la plupart des cas, la nature poreuse de la couche de produits permet à l'agent corrosif d'accéder à la surface du métal.

La vitesse de l'attaque peut donc varier avec le temps, et il est nécessaire de faire plusieurs mesures à intervalles variés pour connaître l'évolution de l'attaque.

Très commun, notamment pour les aciers doux et faiblement alliés, ce type de corrosion est néanmoins assez facile à prévoir et à quantifier.

##### **\* Corrosion par piqûres (Pitting corrosion)**

C'est une attaque localisée des aciers inoxydables, qui se traduit par la formation de piqûres plus ou moins profondes à la surface du métal, correspondant à une dissolution du métal. Ce type de corrosion est souvent le résultat de la destruction locale de la couche passive à la surface des aciers inoxydables. Les inclusions présentes dans le métal sont souvent à l'origine des piqûres. Le mauvais état de préparation de la surface lors des différentes phases de fabrication (usinage, sablage, soudage, polissage...) est aussi fréquemment invoqué.



**Figure 10** - Illustration schématique de différents types de corrosion pouvant affecter les matériaux métalliques (tiré de : *An introduction to corrosion and protection of metals.* G. Wranglen. Chapman and Hall eds, 1985)

En général, on distingue dans le processus de piqûration le stade d'amorçage ou d'initiation, et celui de la propagation, comme cela est schématiquement montré sur la figure 11. Ces schémas montrent qu'il s'agit d'un phénomène de dissolution en "volume clos" dans lequel la solution est isolée et subit une évolution chimique assez rapide : disparition de l'oxygène dissous et hausse notable et rapide du pH. Le métal est alors localement en contact avec une solution acide (pH : 1 à 3), désoxygénée et enrichie en ions Cl<sup>-</sup>, conduisant à une dépassivation, ou "activation" par simple effet chimique. Ce processus est facilité et accéléré par le couplage galvanique qui se forme entre la petite surface active anodique et la très grande surface toujours passive et cathodique qui l'entoure. Au niveau de l'anode, la densité de courant d'électrolyse peut donc atteindre des valeurs élevées, qui peuvent conduire à une dissolution localisée très rapide et "auto-accélérée" du métal.

Les piqûres peuvent présenter des formes variées. Elles sont souvent distribuées de façon aléatoire à la surface du métal. L'évaluation de la gravité de ce type de corrosion est difficile car les mesures de perte de poids n'apportent aucun renseignement. La profondeur maximale et la densité de piqûres restent les informations les plus utiles pour estimer la durée de vie d'une pièce.

Les aciers inoxydables sont très sensibles à la corrosion par piqûres dans les milieux chlorurés ; ce qui est le cas des solutions géothermales. Leur résistance est cependant améliorée par l'addition de molybdène et de chrome, éléments qui limitent fortement la dissolution de l'acier à l'état actif en milieu chloruré acide.

\* Corrosion de crevasses ou caverneuse (crevice corrosion) et corrosion sous dépôts (Deposit Corrosion)

C'est une forme de corrosion localisée, affectant particulièrement les aciers inoxydables, qui se développe dans les zones géométriquement confinées où la solution corrosive ne se renouvelle pas aisément : trous, crevasses ou cavernes à la surface du métal ; bordures et surfaces recouvertes par des joints, rivets, écrous ; coudes des installations ; dépôts à la surface du métal ;... Le confinement de la solution corrosive induit des gradients de concentration en ions ou en gaz (oxygène par exemple). Et ces gradients de concentration conduisent à des différences de potentiel électrique entre la zone confinée, anodique, qui va être corrodée, et l'extérieur de la zone confinée, cathodique, qui ne sera pas attaquée (fig 12.).

Les trois conditions nécessaires au développement de la corrosion caverneuse sur les aciers inoxydables peuvent être résumées brièvement ainsi :

- 1 - la présence d'un agent oxydant, usuellement l'oxygène, avec un gradient de concentration (cellule d'aération différentielle),
- 2 - la présence d'ions actifs, les ions chlorures par exemple,
- 3 - une solution confinée avec un pouvoir tampon faible, permettant une augmentation considérable du pH entre la zone confinée et la surface libre.

Comme dans la corrosion par piqûres, la corrosion caverneuse est auto-accélérée puisque l'hydrolyse des ions métalliques dissous conduit progressivement à une acidification très importante de la solution. Ce processus est encore renforcé dans les milieux chlorurés et par la température. Ceci se traduit par des attaques localisées très rapides et incontrôlables, alors que le reste de la surface reste sain.

Là aussi, la résistance des aciers inoxydables à ce type de corrosion dépend étroitement de leur teneur en molybdène, chrome et cuivre.

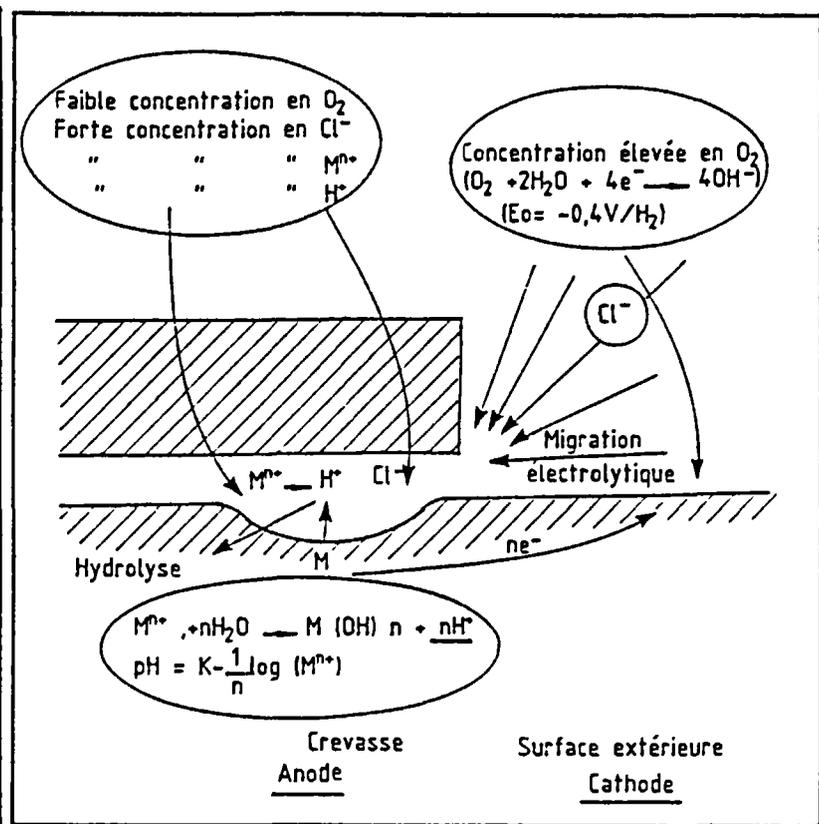
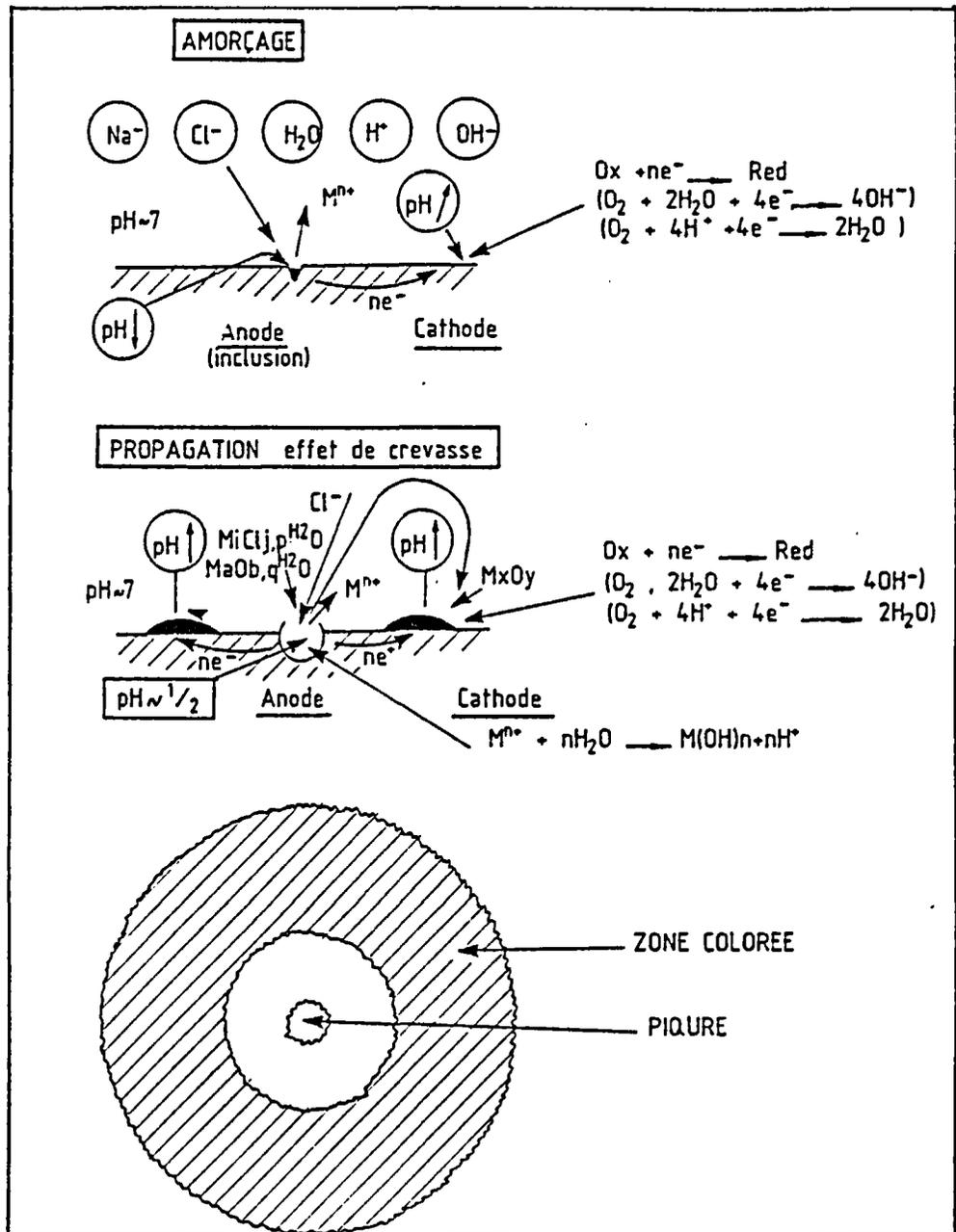


Figure 12 - Mécanisme de la corrosion par crevasse dans une solution chlorurée (d'après E. Bollinger [7])

Figure 11 - Mécanisme de la corrosion par piqûre dans une solution chlorurée, avec le développement d'une zone circulaire (cathodique) de dépôts autour de la piqûre (d'après E. Bollinger [7])

### \* La corrosion intergranulaire (Intergranular corrosion)

Ce type de corrosion est dû aux hétérogénéités présentes dans la zone des joints de grain où, par exemple, se forment des carbures de chrome provoquant une déchromatisation au voisinage des joints de grains. La corrosion suit alors ce chemin de moindre résistance, et se propage en profondeur le long des joints de grains. L'alliage peut alors se désintégrer très rapidement par dislocation des grains, sans qu'il ait subi de perte de poids sensible, et parfois même sans altération visible de la surface.

Il faut mentionner également l'influence défavorable que peuvent avoir ces hétérogénéités intergranulaires sur la résistance à la corrosion par piqûres et la corrosion cavernueuse en solution chlorurée, qui peuvent être initialisées et/ou accompagnées par une corrosion de type intergranulaire.

Les aciers inoxydables sont d'autant plus sensibles à ce type de corrosion que leur teneur en carbone est élevée et leur teneur en chrome faible. Par ailleurs, les aciers ferritiques sont beaucoup plus sensibles que les aciers austénitiques, alors que les aciers à structure biphasée, austéno-ferritiques, sont presque insensibles à la corrosion intergranulaire. Pour éviter ce type de corrosion, il faut limiter la teneur en carbone (0,03 % pour les austénitiques, 0,002 % pour les ferritiques), ainsi qu'en azote. Une autre méthode consiste à "stabiliser" l'acier par addition de titane ou de niobium qui fixent le carbone et l'azote, et évitent ainsi la formation de carbure (ou nitrure) de chrome. Enfin, l'insensibilisation peut aussi être obtenue par traitement thermique.

### \* Corrosion par fissures sous tension (Stress Corrosion Cracking)

Ce type de corrosion affecte plus particulièrement les aciers inoxydables ayant subi des contraintes mécaniques et placés dans des milieux contenant des chlorures. Les contraintes mécaniques peuvent être directement appliquées ( mise sous tension d'un tubing par exemple) ou résiduelles ( résultant de soudure ou de travail à froid par exemple). Cette corrosion se manifeste par le développement de fissures qui diminuent dangereusement la résistance mécanique et conduisent à une rupture des aciers.

Ces fissures peuvent être transgranulaires ou intergranulaires. Il semble qu'elles soient le résultat de la rupture locale de la couche passive par la contrainte mécanique. La déformation des aciers inoxydables, même sous de faibles contraintes mécaniques, se traduit par des dislocations qui débouchent à la surface du métal ou elles rompent mécaniquement la couche passive, faisant apparaître des plans de glissement où le métal est mis à nu, sans couche passive protectrice. Ces régions actives vont subir une dissolution anodique du métal, conduisant à la formation de fissures en coin.

La propagation de ces fissures semble résulter à la fois du processus de corrosion électrochimique et du processus de glissement par dislocations. Le processus électrolytique consiste en une dissolution anodique du métal au fond de la fissure sous l'influence de solution fortement acidifiée par hydrolyse, devenant autocatalytique de façon identique à la piqûration ou la corrosion cavernueuse. Le processus mécanique quant à lui génère des plans de dislocations en tête de fissure, mettant à nu de nouvelles surfaces actives anodiques, ce qui accélère d'autant l'attaque en profondeur.

Il a été démontré que le maximum de susceptibilité des alliages à la fissuration survient par des teneurs en nickel voisines de 8%. Pour des teneurs croissantes ou décroissantes, la résistance des alliages augmente. Il a été montré également que le molybdène diminuait la résistance des aciers à la fissuration.

Ce type de corrosion est également tributaire du milieu. Le risque et la gravité de l'attaque croissent avec la température, l'acidité, la présence d'oxygène et de chlorures, même en concentration faible.

En conclusion, les aciers ferritiques et, dans une moindre mesure, les aciers austéno-ferritiques (duplex) apparaissent pratiquement insensibles à la corrosion par fissures sous tension. Les aciers austéniques y sont par contre sensibles à partir de 60° C environ, à l'exception des alliages à forte teneur en nickel (plus de 30%).

#### \* Fissuration sous tension par les sulfures (Sulfide Stress Cracking)

Ce type de corrosion résulte de l'exposition de matériaux ayant subi des contraintes mécaniques à un environnement contenant H<sub>2</sub>S. L'hydrogène, produit par la réaction cathodique du processus électrochimique de corrosion qui cause une acidification locale de la solution dans les fissures, pénètre dans le réseau cristallographique qu'il rend fragile, favorisant la propagation de la fissure.

Contrairement à la corrosion par fissure sous tension, le risque de corrosion SSC augmente à basse température. Les aciers martensitiques sont particulièrement sensibles à cette fissuration. Dans une moindre mesure, les aciers ferritiques, faiblement alliés et à durcissement structural peuvent aussi subir ce type de corrosion. Tandis que les aciers austénitiques ne sont généralement pas affectés dans des conditions courantes.

#### \* La fragilisation par l'hydrogène (Hydrogen Blistering and Embrittlement)

Ce type de corrosion est causé par la présence d'atomes d'hydrogène piégés dans le métal lors de sa fabrication, ou produit lors de la corrosion par réduction des ions hydrogènes. Ces atomes d'hydrogène diffusent dans les vides du métal (en particulier les aciers alliés et le titane) et peuvent former progressivement des poches de gaz sous pression, puisque l'hydrogène ne peut se redissoudre dans le métal. Ces pressions peuvent être suffisantes pour fracturer et déformer les aciers (formation de cloques en surface, ou Hydrogen Blistering). Dans les aciers à forte dureté, l'hydrogène peut causer un durcissement superficiel qui peut conduire à la fissuration, faute d'élasticité (fragilisation par hydrogène ou Hydrogen Embrittlement). Cette rupture peut se faire sans contrainte mécanique extérieure. Les effets en surface de cette fragilisation par l'hydrogène sont cependant souvent identiques à ceux de la corrosion par fissures sous tension.

Ce type de corrosion peut affecter en particulier les aciers faiblement alliés, les aciers martensitiques, le titane et les alliages de titane.

#### \* La corrosion galvanique (Galvanic Corrosion)

Elle survient lorsque deux métaux différents sont couplés électriquement, par contact direct ou par l'intermédiaire de dépôts de surface. Le matériel le moins noble (anodique) est corrodé tandis que le matériel le plus noble (cathodique) est préservé. Ce type de corrosion est d'autant plus important que le rapport des surfaces anode/cathode est faible.

Le choix des matériaux à utiliser doit tenir compte de leur position dans la série galvanique, en gardant à l'esprit que cette échelle des matériaux varie avec la composition chimique et la température du milieu.

Ce type de corrosion affecte plus particulièrement les aciers faiblement alliés. Il peut affecter, de façon indirecte, le titane et les alliages de titane; puisque le titane est le métal le plus noble (cathodique) dans la plupart des couples galvaniques, l'hydrogène peut s'accumuler à la surface du métal et diffuser dans le réseau cristallin, conduisant à une fragilisation par l'hydrogène.

On peut également faire mention ici de la corrosion sélective affectant certains alliages, lorsqu'il s'établit un couplage électrique entre deux composants : le métal le moins noble (anode) est corrodé, tandis que le métal le plus noble (cathode) est préservé, avec cependant une grande perte de résistance de l'alliage. C'est le cas des Cuproaluminiums par exemple qui subissent une désaluminification, avec départ de l'aluminium et conservation de cuivre.

De la même façon, on peut signaler également le cas de la corrosion graphitique qui peut affecter les fontes grises : le fer, métal moins noble, est attaqué, tandis que le graphite plus noble est préservé.

#### \* La corrosion sous fatigue (Corrosion Fatigue)

La fissuration par fatigue-corrosion peut être observée sur les aciers lorsqu'ils sont sollicités de façon cyclique dans un milieu corrosif. Elle peut conduire à la rupture prématurée des pièces. L'effet dépassivant des phénomènes de fatigue permet probablement d'expliquer qu'une telle fissuration peut se produire même à froid. Par ailleurs, l'aspect des fissures, très analogue à celui observé en corrosion de fissuration sous tension conduit souvent à confondre les deux phénomènes, car les fissures sont en général trans-granulaires dans les deux cas.

Les aciers doux et faiblement alliés sont plus sensibles que les aciers inoxydables. Et parmi ceux-ci, les aciers austéniques sont plus sensibles que les aciers ferritiques et austéno-ferritiques (situation identique à celle observée dans le cas de la corrosion par fissures sous tension).

### 3.3.2 - Les aciers doux et faiblement alliés

#### (a) Caractéristiques générales

##### \* Les nuances testées

code étude	Dénomination	A.F.N.O.R.
A	API K55	
E	APS24	10 CA 16

L'acier doux type API K55, a fait l'objet de tous les tests réalisés à Melleray et à Coulommiers. L'acier faiblement allié APS24 n'a été étudié que lors du second test de Coulommiers.

##### \* Caractéristiques générales

Les aciers doux sont des alliages de Fer-Carbone dans lesquels la teneur en carbone ne doit pas dépasser une valeur limite (0,70%), et contenant des impuretés telles que Si, Mn, P, S. Les aciers faiblement alliés sont additionnés d'éléments (Ni, Mo, Cr, Cu, Al, ...) destinés à améliorer leurs caractéristiques mécaniques et leur résistance à la corrosion.

La nuance K55, conforme aux normes A.P.I. pour ses caractéristiques mécaniques, est un acier doux à structure essentiellement ferritique (phase  $\alpha$ ) dans laquelle la phase perlitique est réduite à des îlots intergranulaires. Ces types d'aciers sont bien connus pour leur sensibilité à la corrosion uniforme, dont l'intensité croît en milieu chloruré acide. Ils sont également susceptibles d'être affectés par la corrosion localisée (piqûres, crevasses), sous l'influence des chlorures et H<sub>2</sub>S. La présence de dépôts et/ou de produits de corrosion, dont la continuité n'est jamais parfaite à la surface d'une pièce, peut aussi être indirectement un facteur de corrosion localisée. La corrosion sous tension et la fragilisation ont aussi été observées dans des milieux contenant H<sub>2</sub>S.

Enfin, l'introduction d'oxygène dans le milieu corrosif est l'un des facteurs le plus pénalisant. On peut chercher à améliorer leur résistance à la corrosion en leur ajoutant des éléments d'alliage (Cr, Al, Ni, Cu, ...) en faible quantité, pour des raisons économiques. C'est le cas de l'acier faiblement allié APS 24 testé ici.

##### \* Utilisation en géothermie

La disponibilité, les facilités de fabrication, le faible coût des aciers doux font qu'ils sont largement utilisés en milieu géothermique. La nuance API K55 par exemple constitue la majorité des tubages des puits géothermiques du Bassin Parisien.

## (b) Description des éprouvettes corrodées

### API K55

#### \* Aspect général

Après exposition au fluide géothermal, la surface des coupons d'acier doux K55 a perdu son éclat métallique et est recouverte uniformément par une couche sombre de dépôts et/ou produits de corrosion. L'analyse par diffractométrie RX montre qu'il s'agit essentiellement de sulfures de fer : Mackinawite très abondante [(Fe, Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>], Pyrrhotite en trace (Fe<sub>1-x</sub>S), mêlées à des amorphes. Des cristallites blancs d'aragonite sont également présents au niveau de la surface recouverte par les joints.

#### \* Type de corrosion observés

Corrosion uniforme importante affectant la surface des coupons de façon assez régulière ; nous n'avons pas relevé de corrosion localisée (piqûres, crevasses) notables.

Légère sensibilité à la fissuration sous contrainte observée sur les coupons en tension (Coulommiers, 24 et 79 jours), ainsi que sur un coupon C-ring (Melleray, 44 jours) ou l'on note quelques fissures (longueur ≤ 1 mm).

### APS 24

#### \* Aspect général

Après avoir subi le 2<sup>ème</sup> test de coulommiers (79 jours), les coupons de la nuance APS sont uniformément recouverts par une croûte de produits de corrosion sombres.

#### \* Types de corrosion observés

Corrosion uniforme affectant la surface des coupons de façon uniforme.

Corrosion par piqûres notable avec des piqûres en forme de cuvette peu profonde (profondeur maximale : 110 µm ; diamètre moyen : 100 - 200 µm) réparties uniformément à la surface des coupons.

## (c) Discussion

Pour ces aciers doux et faiblement alliés qui sont affectés par une corrosion de type uniforme, les paramètres importants à mesurer sont la perte d'épaisseur et le taux de corrosion.

Dans les cas des coupons de la nuance API K55, on observe une décroissance du taux de corrosion avec le temps, et les extrapolations linéaires des valeurs obtenues lors des différents tests conduisent à des pertes d'épaisseur par an comprises entre 150 et 300 µm environ (Tab. 8 et Fig. 13).

**TABLEAU 8 :** Perte d'épaisseur et taux de corrosion mesurés sur les coupons d'acier doux API K55 à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

		Réacteur I (non filtré)			Réacteur III (filtré)		
ML : perte d'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	CR : taux de corrosion ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	éprouvette	1 <sup>ère</sup> éprouvette	2 <sup>ème</sup> éprouvette	éprouvette	1 <sup>ère</sup> éprouvette	2 <sup>ème</sup> éprouvette
		polie	brute	brute	polie	brute	brute
		ML (CR)	ML (CR)	ML (CR)	ML (CR)	ML (CR)	ML (CR)
MELLERAY	9 jours		10,5 (420)	7,0 (286)		13,1 (528)	
	44 jours		20,6 (170)	19,9 (165)		21,9 (181)	
	73 jours		44,4 (222)	43,9 (219)		33,9 (169)	
COULOMMIERS	24 jours	16,8 (255)	20,5 (312)	19,7 (300)	16,9 (257)	20,6 (314)	21,5 (328)
	79 jours		37,6 (174)			48,1 (226)	

**TABLEAU 9 :** Pertes d'épaisseur et taux de corrosion mesurés sur les coupons d'acier faiblement alliés APS 24, à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

		Réacteur I (non filtré)			Réacteur III (filtré)		
ML : perte d'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	CR : taux de corrosion ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	éprouvette	1 <sup>ère</sup> éprouvette	2 <sup>ème</sup> éprouvette	éprouvette	1 <sup>ère</sup> éprouvette	2 <sup>ème</sup> éprouvette
		polie	brute	brute	polie	brute	brute
		ML (CR)	ML (CR)	ML (CR)	ML (CR)	ML (CR)	ML (CR)
COULOMMIERS	24 jours						
	79 jours		31,8 (147)			28,5 (132)	

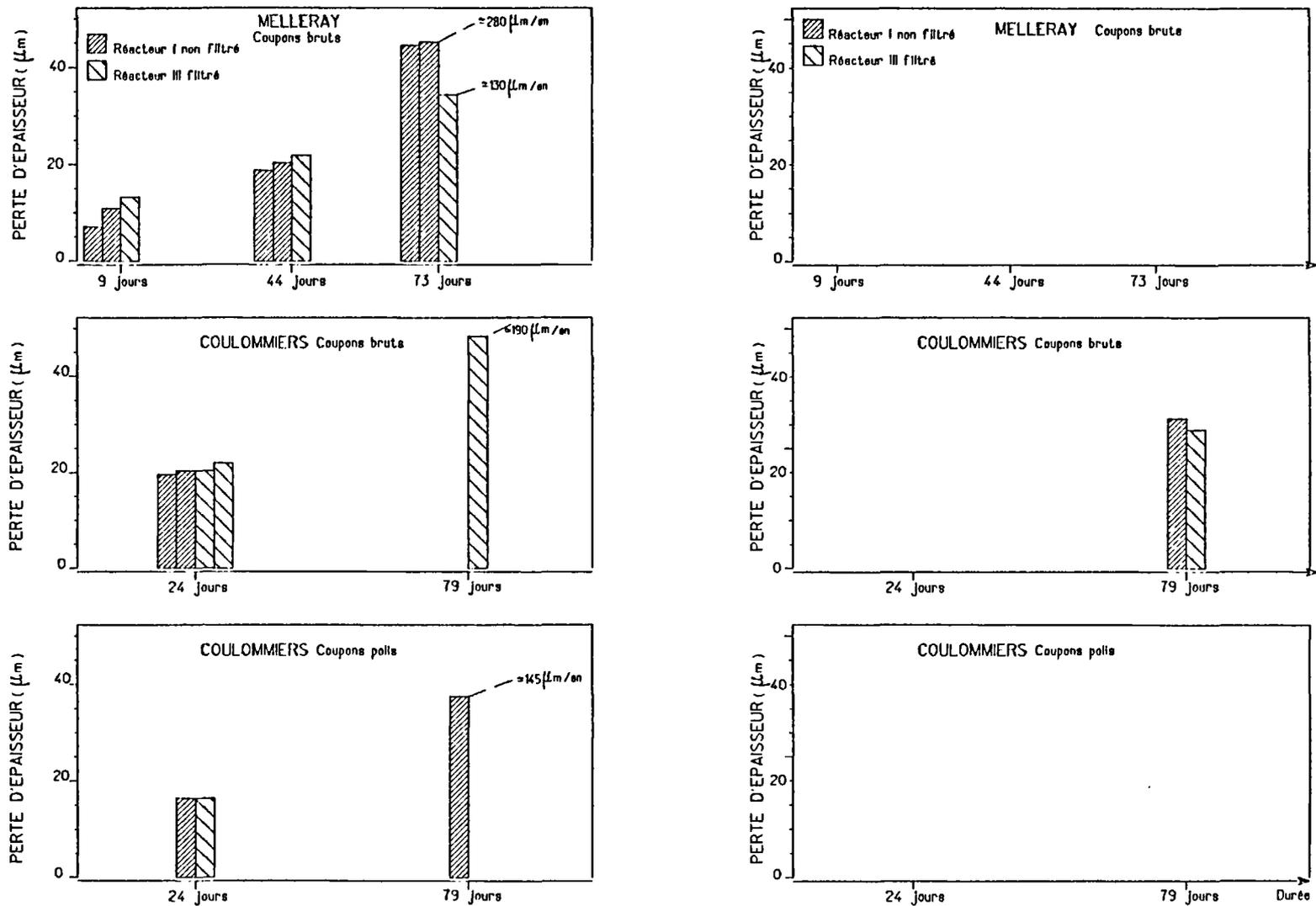


Figure 13 - Histogrammes montrant les pertes d'épaisseur (en µm) enregistrées par les coupons de l'acier doux APIK55 et de l'acier faiblement allié APS24 lors des tests de corrosion.

Nous disposons parallèlement de mesures de corrosion effectuées sur des coupons de la même nuance K55, mais placés directement dans la veine fluide de l'installation géothermique de Coulommiers (deux tests de 79 et 436 jours). Le taux de corrosion y est plus important, puisqu'on détermine une perte d'épaisseur de 400  $\mu\text{m}$  environ par an (fig. 14). Ce taux de corrosion plus important peut s'expliquer par des différences de conditions hydrodynamiques entre les deux milieux, et met en lumière les possibles effets d'entraînement des dépôts par le fluide, mettant à nu la surface corrodée du métal.

Les coupons d'acier faiblement allié APS 24 ont subi des pertes d'épaisseur de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$  durant le 2<sup>ème</sup> test Coulommiers (79 jours) ; ce qui correspond à un taux de corrosion de 130-150  $\mu\text{m}$  par an (Tab. 9 et fig. 13). Cette valeur est légèrement plus faible que celles mesurées pour l'acier doux API K55 durant le même test (38 à 48  $\mu\text{m}$ ). Les coupons d'APS 24 se sont révélés également sensibles à la corrosion par piqûration.

Dans ces fluides géothermaux, l'addition d'éléments alliés tend donc à réduire les pertes d'épaisseur des aciers, mais provoque le développement de la corrosion localisée ; ceci est conforme à ce qui a déjà été constaté en milieu marin [8].

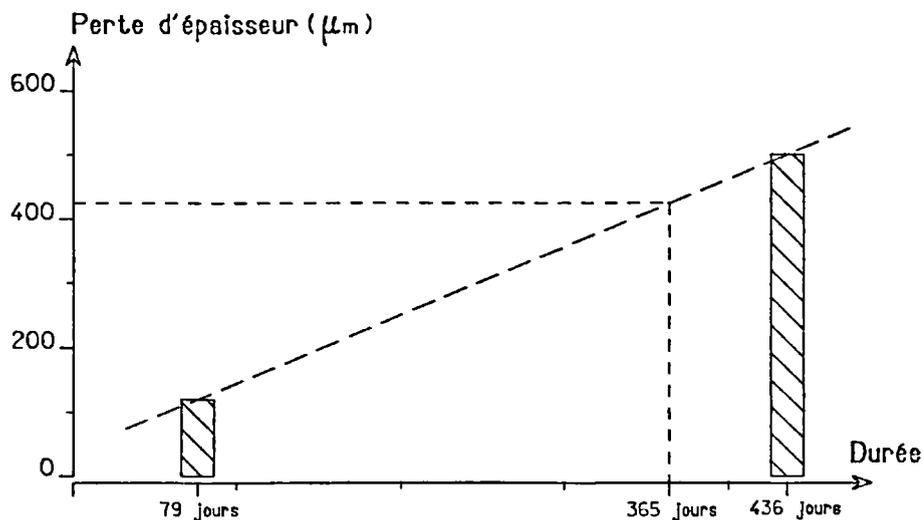


Figure 14 - Diagramme montrant les pertes d'épaisseur observées au bout de 79 et 436 jours sur des coupons d'acier API K55 placés dans la veine fluide de l'installation géothermique de Coulommiers

### 3.3.3 - Les fontes Ni-Resist

#### (a) Caractéristiques générales

##### \* Les nuances testées

code étude	Dénomination	A.F.N.O.R.	Remarques
J	Fonte Ni-Resist type 1		Graphite lamellaire
K	Fonte Ni-Resist type D2		Graphite sphéroïdal

Ces deux nuances ont fait l'objet de tous les tests réalisés à Melleray et à Coulommiers.

##### \* Caractéristiques générales

Les fontes Ni-Resist sont des fontes grises contenant des éléments d'alliages tels que Ni, mais aussi Cr, Mn, Mo, Cu, etc... , qui leur confèrent des qualités particulières de résistance mécanique et à la corrosion. On peut distinguer des fontes à graphite lamellaire (exemple : Fonte Ni-Resist type 1), et des fontes à graphite sphéroïdal (exemple : Fonte Ni-Resist type D2) qui, en raison de la structure originale du graphite, ont des caractéristiques mécaniques plus élevées.

Malgré leur caractère allié, les fontes Ni-Resist sont susceptibles d'être affectées par des corrosions de type uniforme et localisée (corrosion graphitique).

##### \* Utilisation en géothermie

En raison de leur propriétés mécaniques élevées, ces fontes Ni-Resist peuvent être utilisées dans la fabrication des organes de pompes.

#### (b) Description des éprouvettes corrodées

##### \* Aspect général

Après exposition au fluide géothermal, les éprouvettes de Fontes Ni-Resist (type 1 et D2) ont perdu leur aspect métallique initial, et sont recouvertes uniformément par une couche sombre importante (100 à 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) de produits de corrosion et/ou dépôts. Le décapage par voie chimique élimine entièrement cette couche et met à nu la surface sombre du métal qui apparaît uniformément attaquée.

##### \* Type de corrosion observés

Corrosion généralisée conduisant à une attaque de la surface plus ou moins irrégulière, mais toutefois sans aspérité profonde.

Corrosion localisée peu profonde (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  maximum) sous forme de piqûres largement évasées et de cavités développées autour des lamelles et sphérules de graphite.

**TABLEAU 10**: Perte d'épaisseur et taux de corrosion mesurés sur les coupons de Fonte Ni-Resist type 1 à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

		Réacteur I (non filtré)						Réacteur III (filtré)						
ML : perte d'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	CR : taux de corrosion ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	éprouvette polie		1 <sup>ère</sup> éprouvette brute		2 <sup>ème</sup> éprouvette brute		éprouvette polie		1 <sup>ère</sup> éprouvette brute		2 <sup>ème</sup> éprouvette brute		
		ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	
MELLERAY	9 jours			4,3	(177)									
	44 jours			5,8	(48)			7,9	(66)					
	73 jours			7,3	(37)									
COULOMMIERS	24 jours	3,0	(46)	6,6	(101)	7,6	(116)	4,9	(75)	8,3	(127)	8,4	(128)	
	79 jours	8,4	(39)	13,3	(61)			13,9	(64)					

**TABLEAU 11**: Perte d'épaisseur et taux de corrosion mesurés sur les coupons de Fonte Ni-Resist type D2 à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

		Réacteur I (non filtré)						Réacteur III (filtré)						
ML : perte d'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	CR : taux de corrosion ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	éprouvette polie		1 <sup>ère</sup> éprouvette brute		2 <sup>ème</sup> éprouvette brute		éprouvette polie		1 <sup>ère</sup> éprouvette brute		2 <sup>ème</sup> éprouvette brute		
		ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	
MELLERAY	9 jours			4,3	(176)					9,3	(377)			
	44 jours			7,9	(66)			11,1	(92)					
	73 jours			14,3	(72)									
COULOMMIERS	24 jours	2,6	(39)	7,0	(106)	6,4	(98)	2,8	(43)	6,0	(91)	7,5	(114)	
	79 jours	15,1	(70)					15	(69)	34,3	(159)			

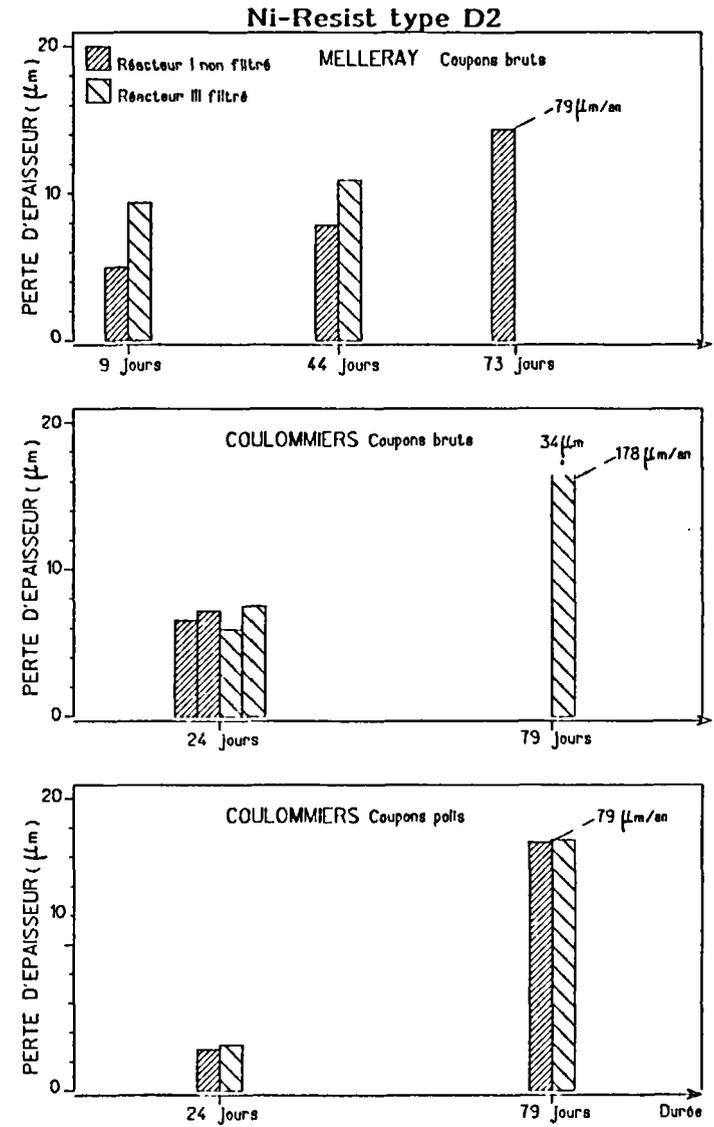
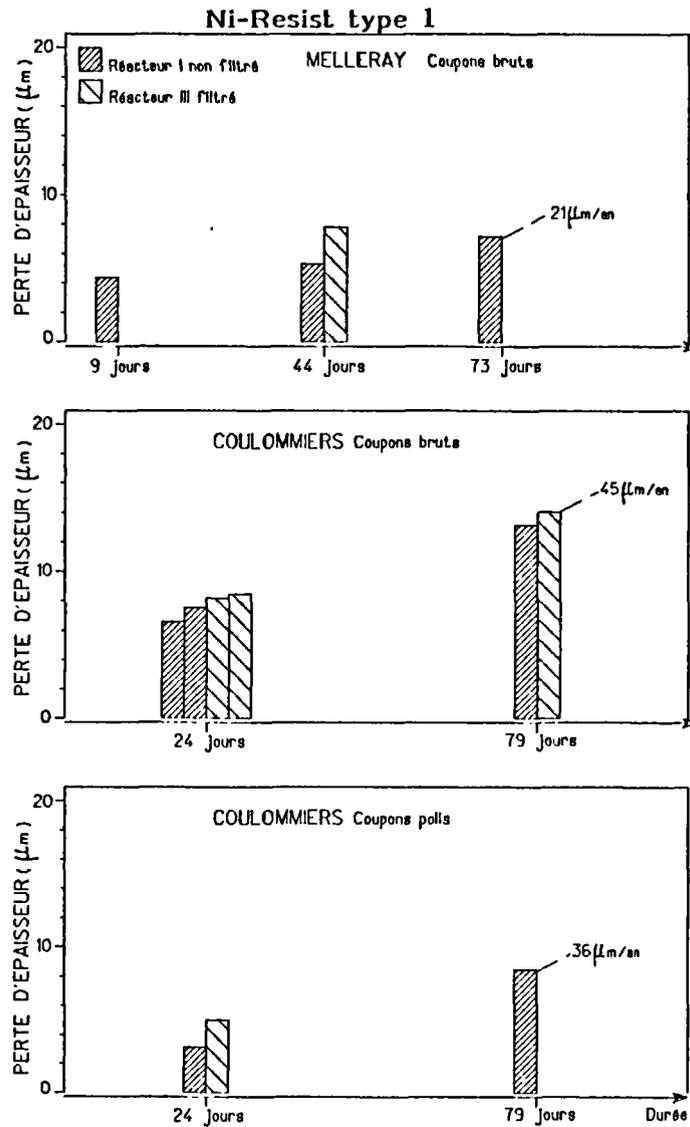


Figure 15 - Histogrammes montrant les pertes d'épaisseur (en  $\mu\text{m}$ ) enregistrées par les coupons de Fontes Ni-Resist type 1 et type D2 lors des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers

Sensibilité notable à la fissuration sous contrainte. La fissuration, déjà partiellement induite lors de la mise en forme des coupons C-Ring croit (en nombre et en importance) au cours des tests à Coulommiers. Une fissuration a été également observée, mais à un degré moindre, sur les éprouvettes sous tension (Coulommiers, 24 et 79 jours). [ Il faut toutefois signaler que de nombreuses éprouvettes sous tension se sont rompues lors de la mise en traction à 80 % de leur limite élastique nominale ]. Dans ce domaine, la fonte Ni-Resist type D2 à graphite sphéroïdal apparaît légèrement plus résistante que la fonte Ni-Resist type 1 à graphite lamellaire.

(c) Discussion

Les deux nuances de fontes Ni-Resist que nous avons testé semblent se comporter de façon similaire sous l'action des fluides géothermaux de Melleray et de Coulommiers. Elles sont toutes les deux affectées par une corrosion généralisée prédominante. Les vitesses de corrosion apparaissent cependant plus faibles pour la fonte type 1 à graphite lamellaire, que pour la fonte type D2 à graphite sphéroïdal (Tabs. 10 et 11). A titre de comparaison, l'extrapolation des valeurs mesurées lors de ces différents tests conduit à des pertes d'épaisseur de l'ordre de 20 à 45  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour la fonte Ni-Resist type 1, contre 80 à 180  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour la fonte Ni-Resist type D2 (fig.15).

Il apparaît également que, pour ces fontes, l'état de préparation influe de façon notable sur ces vitesses de corrosion ; les coupons polis présentant une meilleure tenue vis à vis de la corrosion.

### 3.3.4 - Les aciers inoxydables austénitiques

#### (a) Caractéristiques générales

##### \* Les nuances testées

Code étude	Dénomination	A.F.N.O.R.
San	SANICRO 28	Z1 NCDU 31-27
E,F et T	AISI 316 L	Z2 CND 17-12

La nuance 316 L a subi tous les tests réalisés à MELLERAY et COULOMMIERS, tandis que la nuance Sanicro 28 n'a fait l'objet que de deux essais à MELLERAY et un seul à COULOMMIERS.

##### \* Caractéristiques générales

Les aciers austénitiques cristallisent dans le système cubique à faces centrées. Les deux principaux éléments d'alliages sont le chrome (15 - 27 %) et le nickel (8 - 35 %). On distingue les austénitiques stables dont la teneur en éléments gammagènes (Ni, Mn, Co, Cu,..) est suffisante pour que la structure austénitique ne se modifie pas sous l'effet de la température (alliage avec plus de 30 % nickel par exemple). D'autres alliages, ayant des teneurs en éléments gammagènes plus faibles, ne deviennent austénitiques que par trempe (austénitiques instables). En raison de leur élasticité réduite et de leur domaine de fluage étendu, les aciers austénitiques sont particulièrement sensibles à la corrosion sous tension, en particulier en milieu chloruré chaud.

A certaines températures, aucune contrainte mécanique n'est nécessaire pour provoquer la rupture, si on est en présence de contraintes résiduelles dues à des déformations à froid ou au soudage. Le nickel a un effet prépondérant car seules les additions inférieures à 1% ou supérieures à 45% n'accentuent pas cette forme de corrosion. L'addition de molybdène et de silicium améliore la résistance à la corrosion.

Le deuxième point faible des aciers austénitiques est la corrosion intergranulaire, en particulier pour les austénitiques instables. Plusieurs procédés métallurgiques permettent d'y remédier : trempe suivie d'un recuit, teneur en carbone inférieure ou égale à 0,02 %, addition d'éléments stabilisants comme le titane ou le niobium.

##### \* Utilisation en géothermie

L'acier AISI 316 L est largement utilisé dans les installations géothermiques (sur les pompes immergées, les accessoires et quelques canalisations de surface). Il contient 2% de molybdène, ce qui lui confère une meilleure résistance à la corrosion par piqûre et par crevasses.

## (b) Description des éprouvettes corrodées

### **INOX AISI 316 L**

#### \* Aspect général

A l'issue des tests de corrosion, les coupons d'AISI 316 L ont en général conservé leur aspect métallique initial. On note cependant que lors des 3 tests de Melleray, la plupart des coupons, en particulier ceux placés dans le réacteur I (non filtré) présentent une surface presque entièrement "dépolie", en raison du développement d'une micropiqûration très dense, qui pourrait presque être assimilée à une corrosion de type uniforme.

#### \* Types de corrosion observés

Corrosion par crevasses très développée à Melleray (jusqu'à 480  $\mu\text{m}$  de profondeur d'attaque), modérée à Coulommiers (jusqu'à 140  $\mu\text{m}$ ). De plus, ce type de corrosion ne semble affecter que les coupons placés dans le réacteur III filtré (Tab. 12 et fig. 16).

Corrosion par piqûres. A Coulommiers, les piqûres sont peu nombreuses et étroites, mais elles peuvent être sévères puisqu'elles peuvent atteindre une profondeur de 600  $\mu\text{m}$ . A Melleray, les piqûres "isolées" sont absentes et remplacées par une micropiqûration très dense (profondeur maximum d'attaque : environ 50  $\mu\text{m}$  ; profondeur moyenne : environ 10  $\mu\text{m}$ ), qui affecte en particulier la surface des coupons placés dans le réacteur I (non filtré).

Corrosion intergranulaire faible, observée sur quelques coupons lors du 2ème test de Coulommiers.

Légère sensibilité à la fissuration sous contrainte observée à Melleray et Coulommiers.

### **INOX SANICRO 28**

#### \* Aspect général

Les coupons de Sanicro 28 ont conservé leur éclat métallique initial, sans trace d'oxydation. On note cependant de petites taches sombres correspondant à des zones de dépôts de sulfures de fer.

#### \* Types de corrosion observés

Corrosion caverneuse observée sur les coupons testés à Melleray. La surface d'attaque est toujours très faible, mais sa profondeur peut atteindre 200  $\mu\text{m}$ . Les coupons exposés à Coulommiers n'ont pas subi d'attaque (Tab. 13 et fig. 17).

C'est le seul type de corrosion observé sur les coupons de Sanicro 28.

### (c) Discussion

D'une façon générale, les coupons d'aciers austénitiques exposés aux fluides géothermaux du TRIAS (Melleray) et du DOGGER (Coulommiers) ont montré une sensibilité à la corrosion par crevasses et par piqûres et, avec une intensité bien moindre, à la corrosion intergranulaire.

L'acier SANICRO 28 s'est relativement bien comporté puisqu'il n'a présenté qu'une corrosion par crevasses. Sa forte teneur en chrome (27 %) et sa faible teneur en carbone (<0,02 %) lui confèrent donc une bonne résistance à la corrosion intergranulaire en milieu chloruré chaud. Par contre, elles n'ont pu empêcher le développement d'une corrosion par crevasses qui, sans être d'une gravité extrême, peut néanmoins altérer la résistance de pièces mécaniques. Il s'est montré d'autre part insensible vis-à-vis de la corrosion sous tension, ce qui peut s'expliquer par sa teneur élevée en nickel (31 %).

Dans le cas de l'acier 316 L, la présence de molybdène (2 %) ne suffit pas à empêcher les attaques localisées (crevasses et piqûres), dont la profondeur peut atteindre 500 µm en un délai très court. Le développement de la corrosion intergranulaire a cependant été minime, en accord avec la faible teneur en carbone du 316 L ( $\leq 0,02$  %).

Lors des trois tests de corrosion réalisés à Melleray, on note des comportements nettement opposés entre les coupons d'AISI 316 L placés dans le réacteur I (non filtré) et ceux placés dans le réacteur III (filtré). Les coupons placés dans le réacteur I ont subi une micropiqûration très dense, mais sans trace de corrosion par crevasses. Tandis que les coupons placés dans le réacteur III ne présentent qu'une faible micropiqûration, mais sont affectés de façon importante par des crevasses.

Les différences entre les deux réacteurs qui pourraient être invoquées pour expliquer ces comportements opposés, sont : d'une part la filtration des particules, et d'autre part la stérilisation du fluide à l'entrée du réacteur III, entraînant l'absence de dépôt et de bactéries dans ce dernier.

D'autre part, il existe une différence de comportement de cet acier AISI 316 L entre les deux sites de tests :

- à Melleray il apparaît sensible à la corrosion par crevasses et à la micropiqûration,
- à Coulommiers, il apparaît surtout sensible à la piqûration isolée.

**TABLEAU 12A** : Pertes de poids mesurées sur les éprouvettes d'acier austénitique AISI 316L à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

(1) : perte de poids attribuée à la corrosion localisée (piqûres, crevasses).

(2) : taille des coupons = 52 cm<sup>2</sup> ; précision de la pesée = 0,1 mg ; les pertes de poids inférieures à 0,02 mg/cm<sup>2</sup> n'ont donc pas été prises en compte et sont indiquées par un tiret (-).

PERTE DE POIDS (1, 2) (mg/cm <sup>2</sup> )		Réacteur I (non filtré)			Réacteur III (filtré)		
		éprouvette polie	1 <sup>ère</sup> éprouvette brute	2 <sup>ème</sup> éprouvette brute	éprouvette polie	1 <sup>ère</sup> éprouvette brute	2 <sup>ème</sup> éprouvette brute
MELLERAY	9 jours	pas de mesures			pas de mesures		
	44 jours	significatives			significatives		
	73 jours						
COULOMMIERS	24 jours	-	0,03	0,03	0,05	0,10	0,11
	79 jours	-	-		-	0,03	

**TABLEAU 12B** : Tableau récapitulatif des corrosions par piqûres et crevasses (caverneuse) observées sur les éprouvettes d'acier austénitique AISI 316L (les données provenant des éprouvettes à surface polie et brute ont été regroupées).

Ref: AISI 316L		Réacteur I (non filtré)					Réacteur III (filtré)					
		CREVASSES prof maxi µm	N	PIQÛRES prof maxi µm	prof moy (10)	diam moy (10)	den site	CREVASSES prof maxi µm	N	PIQÛRES prof maxi µm	prof moy (10)	diam moy (10)
MELLERAY	9 jours	-		micropiqûres (10µm)			480		micropiqûres (10µm)			
	44 jours	-		micropiqûres (30µm)			360		micropiqûres (50µm)			
	73 jours	-		micropiqûres (30µm)			300	-	-	-	-	-
COULOMMIERS	24 jours	-	-	-	-	-	140	5	600	180	180	F
	79 jours	-	2	130	110	275	T.F.	80	5	260	150	150

F : faible ; T.F. : très faible

**TABLEAU 13A** : Pertes de poids mesurées sur les éprouvettes d'acier austénitique SANICRO 28 à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

(1) : perte de poids attribuée à la corrosion localisée (piqûres, crevasses).

(2) : taille des coupons : 52 cm<sup>2</sup> ; précision de la pesée = 0,1 mg ; les pertes de poids inférieures à 0,02 mg/cm<sup>2</sup> n'ont donc pas été prises en compte et sont indiquées par un tiret (-).

PERTE DE POIDS (1, 2) (mg/cm <sup>2</sup> )		Réacteur I (non filtré)			Réacteur III (filtré)		
		épreuve polie	1 <sup>ère</sup> épreuve brute	2 <sup>ème</sup> épreuve brute	épreuve polie	1 <sup>ère</sup> épreuve brute	2 <sup>ème</sup> épreuve brute
MELLERAY	9 jours						
	44 jours					0,10	
	73 jours		0,09			0,10	
COULOMMIERS	24 jours	-			-		
	79 jours						

**TABLEAU 13B** : Tableau récapitulatif des corrosions par piqûres et crevasses (caverneuses) observées sur les éprouvettes d'acier austénitique SANICRO 28 (les données provenant des éprouvettes à surface polie et brute ont été regroupées.)

Réf: SANICRO 28		Réacteur I (non filtré)					Réacteur III (filtré)						
		CREVASSES		PIQÛRES			CREVASSES		PIQÛRES				
		prof maxi µm	N	prof maxi µm	prof moy (10)	diam moy (10)	dén sité	prof maxi µm	N	prof maxi µm	prof moy (10)	diam moy (10)	dén sité
MELLERAY	9 jours												
	44 jours							200	-	-	-	-	-
	73 jours	200	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-
COULOMMIERS	24 jours	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	79 jours												

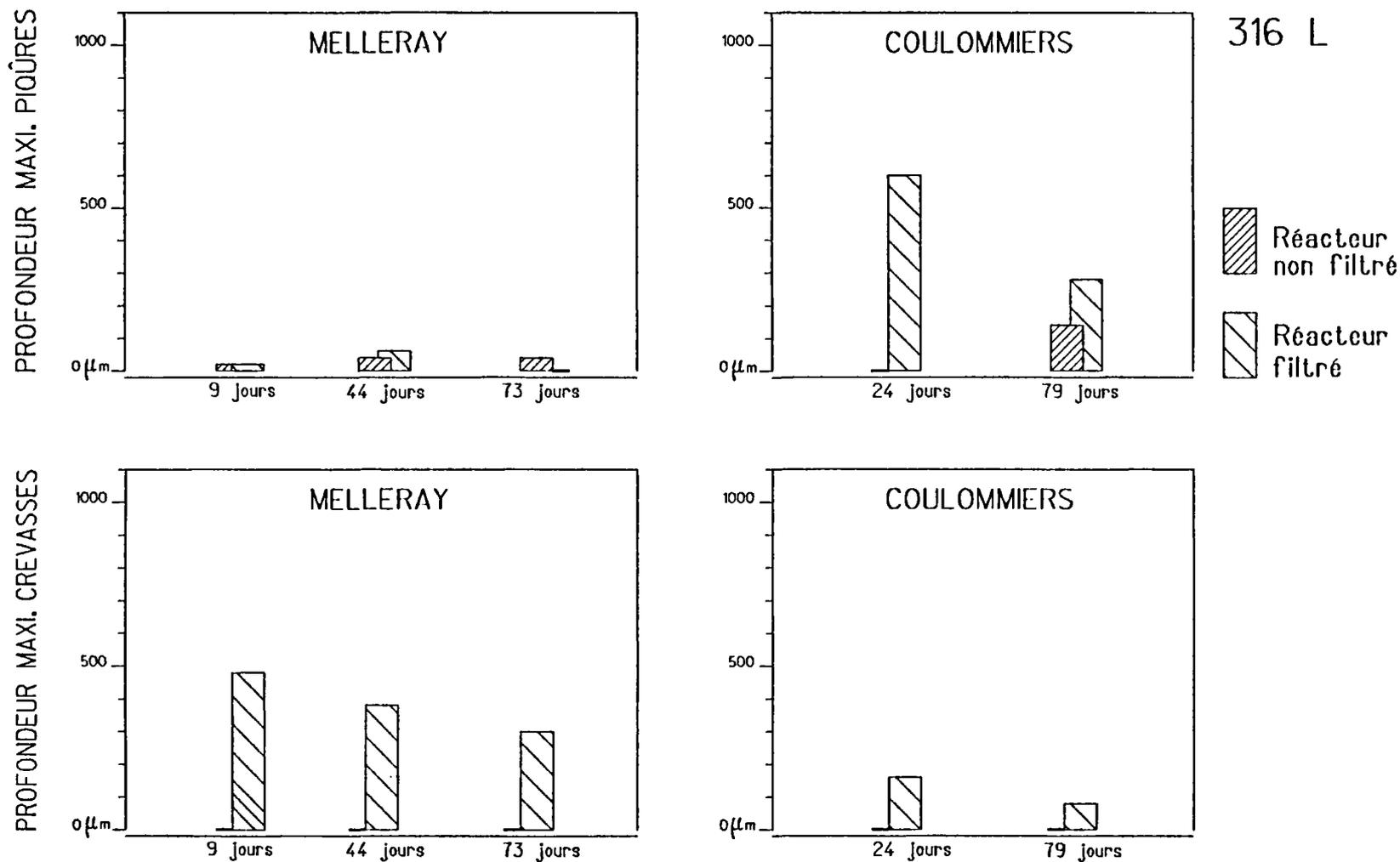


Figure 16 - Histogrammes montrant les profondeurs maximales des piqûres et crevasses observées sur les coupons d'acier austénitique AISI 316L, à l'issue des test de corrosion de Melleray et Coulommiers.

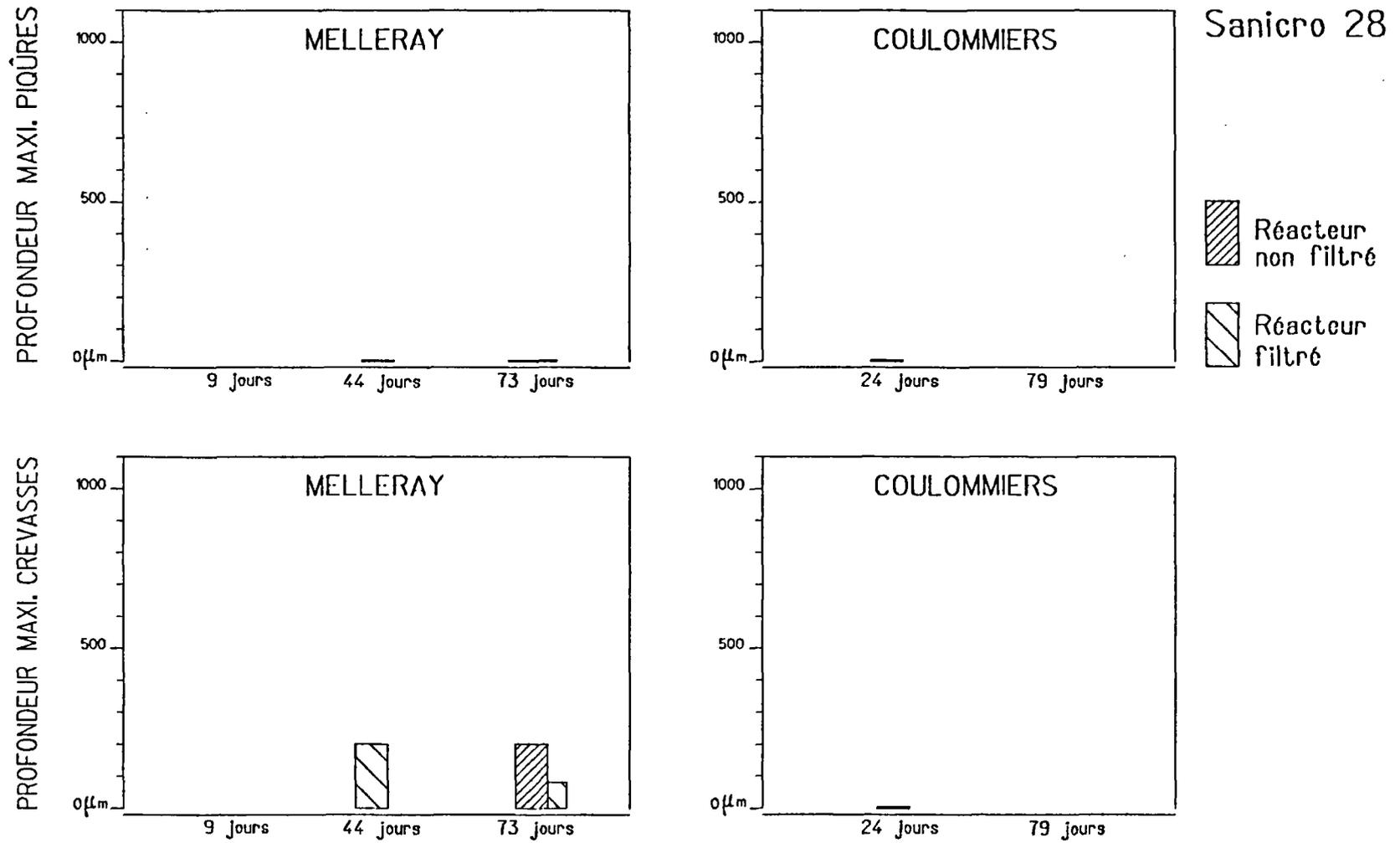


Figure 17 - Histogramme montrant les profondeurs maximales des piqûres et crevasses observées sur les coupons d'acier austénitique SANICRO 28 à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers

### 3.3.5 - Les aciers inoxydables ferritiques et super ferritiques

#### (a) Caractéristiques générales

##### \* Les nuances testées

Code étude	Dénomination	A.F.N.O.R.	Remarques
N et Z	180 MoT	Z6 CDT 18-02	ferritique
L et Y	290 Mo	z2 CD 29-04	superferritique

Les deux nuances ont été testées au cours des 3 tests de Melleray ainsi qu'au cours des 2 tests de Coulommiers.

##### \* Caractéristiques générales

Généralement les aciers ferritiques peuvent être définis comme des alliages de chrome (11 à 30 % Cr), auxquels on peut ajouter d'autres éléments alliés (molybdène : 0 à 4 % ; nickel : 0 à 4 %) et des éléments stabilisants (titane, niobium) pour améliorer leur résistance à la corrosion (piqûres, crevasses, fissuration sous contrainte en milieu chloruré). On peut ainsi distinguer les grades courants tel le 18 Cr - 2 Mo (ou 180 MoT) testé ici et des grades haut de gamme (ou superferritiques) tel le 29 Cr - 4 Mo - Ti (ou 290 Mo testé ici), développés en particulier pour des applications en milieu marin.

##### \* Utilisation en géothermie

Les aciers ferritiques ont une sensibilité très faible à la corrosion sous tension, en comparaison des aciers austénitiques. Par contre, ils sont particulièrement sujets à la corrosion par piqûres et crevasses en milieux stagnants, et très sensibles à la fragilisation par H<sub>2</sub>S.

L'addition de molybdène retarde fortement la corrosion généralisée, mais les teneurs en nickel, cuivre et titane, sont cependant trop faibles pour enrayer la propagation des corrosions localisées.

#### (b) Description des éprouvettes corrodées

##### **INOX 180 MoT**

##### \* Aspect général

Les éprouvettes d'acier inoxydable 180 MoT ont gardé leur aspect métallique ; ce qui dénote une insensibilité vis-à-vis de la corrosion généralisée. Les dépôts en surface d'origine exogène sont très faibles.

## \* Types de corrosions observés

La corrosion cavernueuse provoquée est très développée, en bordure et sous les joints. Elle affecte pratiquement tous les coupons exposés, à l'exception des coupons du 1<sup>er</sup> test à Coulommiers (Tab. 14 et fig. 18). La profondeur d'attaque, toujours importante, est de l'ordre de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  ; les crevasses ainsi formées peuvent localement évoluer en piqûres, avec une profondeur maximum de 600  $\mu\text{m}$ . Dans les deux cas, Melleray et Coulommiers, les attaques les plus sévères s'observent curieusement lors des tests les plus courts (9 et 24 jours) ; il n'y a donc pas de relation évidente entre la profondeur d'attaque et le temps.

La corrosion sous dépôts est sporadique. A la surface de quelques éprouvettes, on observe de petites zones corrodées dispersées et de faible extension (quelques  $\text{mm}^2$ ). L'attaque est modérée (100 à 150  $\mu\text{m}$  de profondeur) et semble être initiée par une micropiqûration très dense.

La corrosion par piqûres est aussi très développée, sur la surface exposée au fluide et sous joints. Elle est accompagnée quelquefois par une micropiqûration. Ces piqûres sont fréquemment localisées au centre de taches circulaires sombres correspondant à des dépôts de sulfures de fer cristallisés (couple anode/cathode).

- Densité de piqûres : variable, faible à élevée.
- Profondeur d'attaque : modérée à très importante (maximum : 780  $\mu\text{m}$ ) ; comme pour la corrosion cavernueuse, il n'y a pas de relation évidente avec le temps.
- Forme des piqûres : profonde et étroite (diamètre équivalent ou inférieur à la profondeur).

Corrosion par fissuration. Elle a d'abord été observée macroscopiquement sur un coupon (coupon à surface polie 2 III N A2 ; Coulommiers, 2<sup>ème</sup> test). Il s'agit de plusieurs zones de surface millimétrique présentant des fissures parallèles de longueur maximale 2000  $\mu\text{m}$  pour une largeur de 100-150  $\mu\text{m}$ , et avec une profondeur maximale d'attaque de 200  $\mu\text{m}$ . Ce type de corrosion a également été observé au microscope, sur d'autres coupons de la même nuance 180 MoT. Il s'agit de microfissures (longueur = 5 à 10  $\mu\text{m}$  ; largeur < 1  $\mu\text{m}$  ; profondeur de quelques microns) disposées en bandes parallèles qui affectent pratiquement toute la surface des coupons.

Ces fissurations pourraient être le résultat de corrosion sous tension (tensions résiduelles dues à l'usinage) ou de fissurations en milieu sulfuré ("Sulfide Stress Cracking" ou "Hydrogen Embrittlement").

Insensibilité à la corrosion par fissuration sous contrainte appliquée observée pour les coupons C-Ring (il n'y a pas eu de tests sur des coupons en tension).

**TABLEAU 14A** : Pertes de poids mesurées sur les éprouvettes d'acier ferritique 180 MoT à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

(1) : perte de poids attribuée à la corrosion localisée (piqûres, crevasses).  
 (2) : taille des coupons : 52 cm<sup>2</sup> ; précision de la pesée à 0,1 mg ; les pertes de poids inférieures à 0,02 mg/cm<sup>2</sup> n'ont donc pas été prises en compte et sont indiquées par un tiret (-).

PERTE DE POIDS (1, 2) (mg/cm <sup>2</sup> )		Réacteur I (non filtré)			Réacteur III (filtré)		
		épreuve polie	1 <sup>ère</sup> épreuve brute	2 <sup>ème</sup> épreuve brute	épreuve polie	1 <sup>ère</sup> épreuve brute	2 <sup>ème</sup> épreuve brute
MELLERAY	9 jours		0,07			3,47	
	44 jours		0,15			0,53	
	73 jours		0,16			0,52	
COULOMMIERS	24 jours	-	-	-	0,07	0,06	0,05
	79 jours	-	-	-	0,10	0,02	-

**TABLEAU 14B** : Tableau récapitulatif des corrosions par piqûres et crevasses (caverneuse) observées sur les éprouvettes d'acier ferritique 180 MoT (les données provenant des éprouvettes à surface polie et brute ont été regroupées.)

Ref: 180 Mot		Réacteur I (non filtré)					Réacteur III (filtré)						
		CREVASSES	PIQÛRES				CREVASSES	PIQÛRES					
		prof max µm	N	prof max µm	prof moy (10)	diam moy (10)	den site	prof max µm	N	prof max µm	prof moy (10)	diam moy (10)	den site
MELLERAY	9 jours	200	5	280	210	235	Faib.	600	-	-	-	-	-
	44 jours	70	9	160	140	135	Imp.	520	10	440	220	170	I
	73 jours	240	6	150	110	275	Faib.	380	5	100	80	125	F
COULOMMIERS	24 jours	-	-	-	-	-	-	500	30	780	500	400	I
	79 jours	10	-	-	-	-	-	330	11	300	150	100	M

F : faible ; M : moyenne ; I : importante

**TABLEAU 15A** : Pertes de poids mesurées sur les éprouvettes d'acier superferritique 290 Mo à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

(1) : perte de poids attribuée à la corrosion localisée (piqûres, crevasses).

(2) : taille des coupons : 52 cm<sup>2</sup> ; précision de la pesée = 0,1 mg ; les pertes de poids inférieures à 0,02 mg/cm<sup>2</sup> n'ont donc pas été prises en compte et sont indiquées par un tiret (-).

PERTE DE POIDS (1, 2) (mg/cm <sup>2</sup> )		Réacteur I (non filtré)			Réacteur III (filtré)		
		épreuve polie	1 <sup>ère</sup> éprouvette brute	2 <sup>ème</sup> éprouvette brute	épreuve polie	1 <sup>ère</sup> éprouvette brute	2 <sup>ème</sup> éprouvette brute
MELLERAY	9 jours		0,08			0,08	
	44 jours		0,10			0,20	
	73 jours		0,17			0,10	
COULOMMIERS	24 jours	-	-	-	-	0,03      0,08	
	79 jours	-	-	-	-	0,02      -	

**TABLEAU 15B** : Tableau récapitulatif des corrosions par piqûres et crevasses (caverneuse) observées sur les éprouvettes d'acier superferritique 290 Mo (les données provenant des éprouvettes à surface polie et brute ont été regroupées).

Ref: 290 Mo		Réacteur I (non filtré)					Réacteur III (filtré)						
		CREVASSES		PIQÛRES			CREVASSES		PIQÛRES				
		prof max µm	N	prof max µm	prof moy (10)	diam moy (10)	den site	prof max µm	N	prof max µm	prof moy (10)	diam moy (10)	den site
MELLERAY	9 jours	-	8	40	30	100	Faib.	40	-	-	-	-	-
	44 jours	30	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
	73 jours	10	3	60	40	100	Faib.	30	-	-	-	-	-
COULOMMIERS	24 jours	-	-	-	-	-	-	280	-	-	-	-	-
	79 jours	-	-	-	-	-	-	140	5	60	45	70	F

F : faible

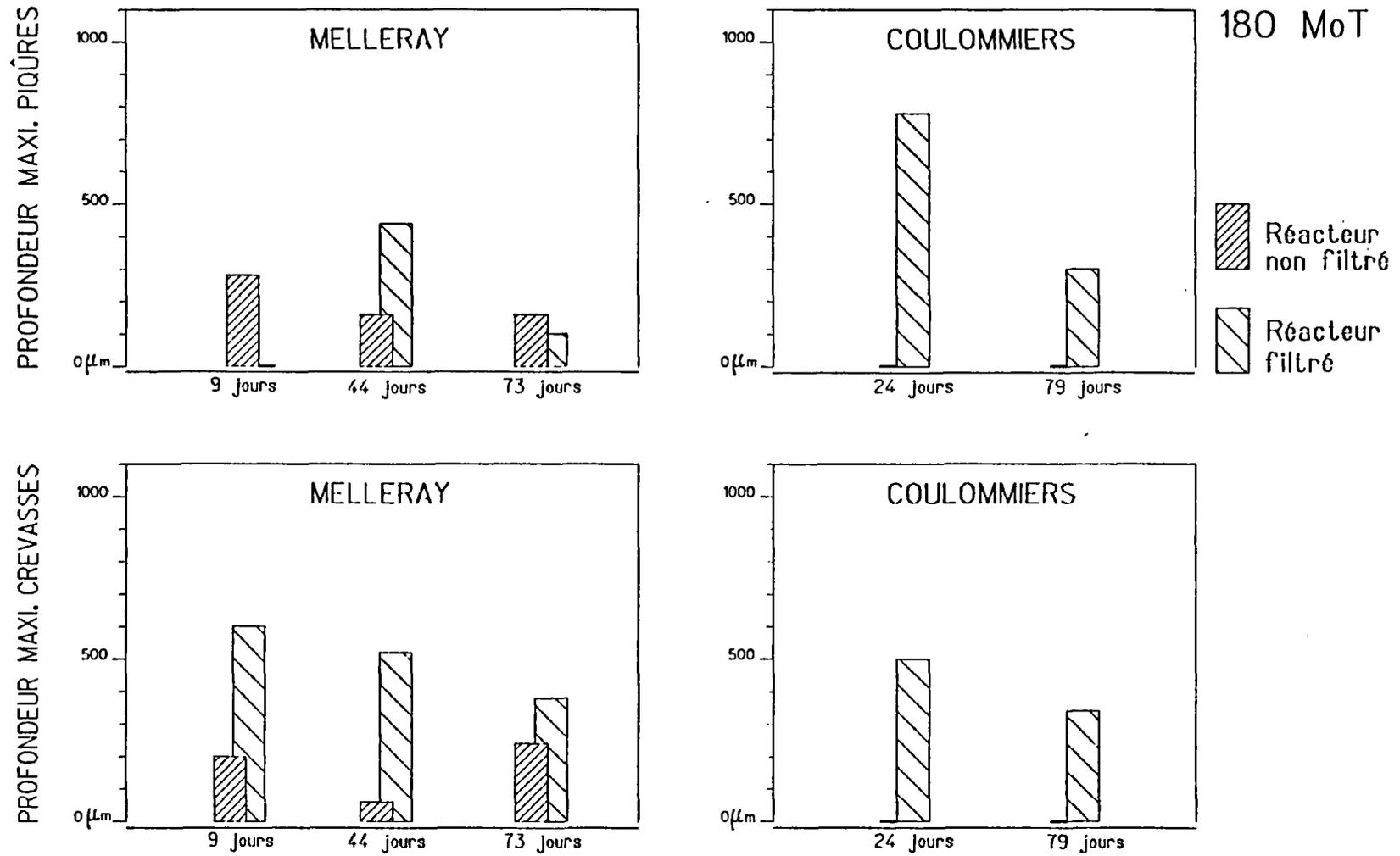


Figure 18 - Histogrammes montrant les profondeurs maximales des piqûres et des crevasses observées sur les coupons d'acier ferritique 180 MoT à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers

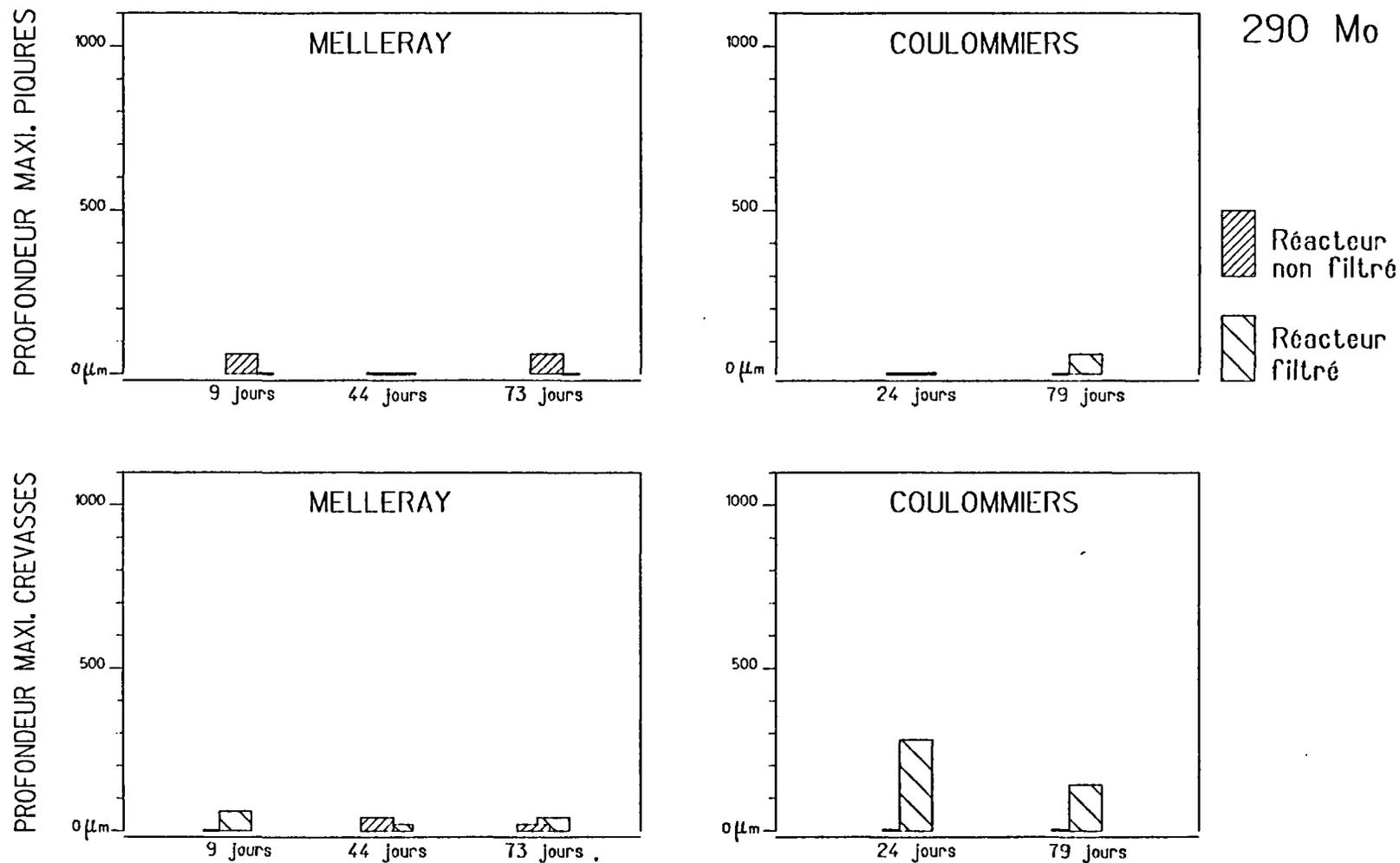


Figure 19 - Histogrammes montrant les profondeurs maximales des piqûres et crevasses observées sur les coupons d'acier superferritique 290 Mo à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

## INOX 290 Mo

### \* Aspect général

Toutes les éprouvettes de la nuance 290 Mo ont conservé leur aspect métallique initial, sans aucune trace d'oxydation ou d'attaque uniforme. Ceci confirme l'insensibilité de cet acier vis-à-vis de la corrosion généralisée. Les pertes de poids mesurées, très faibles, sont à mettre au compte de la corrosion localisée.

### \* Types de corrosion observés

Une sensibilité faible à la corrosion caverneuse est notée sur la plupart des coupons testés (Tab. 15 et Fig. 19). Il s'agit cependant d'une attaque légère, ne dépassant pas 50  $\mu\text{m}$  de profondeur, lors des tests réalisés à Melleray. La profondeur d'attaque est plus importante (280  $\mu\text{m}$ ) pour les coupons placés dans le réacteur III lors des tests de Coulommiers.

La corrosion par piqûres est très peu développée et sans caractère de gravité. En fait, les piqûres ont principalement été observées sous joints où elles accompagnent la corrosion caverneuse, et dans une zone de corrosion intergranulaire (coupon 3 II LA, Melleray).

- Densité de piqûres : très faible.
- Profondeur d'attaque : maximum 60  $\mu\text{m}$ .
- Aspect des piqûres : en forme de cuvette.

Corrosion intergranulaire observée sur un seul coupon (3 II L A, Melleray). L'attaque, d'une profondeur maximale de 60  $\mu\text{m}$ , se fait au niveau des joints de grains qu'elle met en évidence.

Insensibilité à la fissuration sous contrainte observée durant tous les tests.

### (c) Discussion

Comme on pouvait s'y attendre, les aciers ferritiques et superferritiques sont sensibles à la corrosion localisée en environnement géothermal, principalement en raison de la présence de sulfures et de chlorures. L'acier superferritique 290 Mo se comporte cependant relativement bien puisqu'il n'a pas subi d'attaques très sévères. Par contre, l'acier ferritique 180 MoT se révèle particulièrement sensible vis à vis de la corrosion caverneuse et par piqûres, avec des profondeurs d'attaques qui dépassent 500  $\mu\text{m}$ . Et il n'y a pas de relation simple entre la profondeur et la durée des tests. Il faut mentionner également l'influence défavorable de la corrosion intergranulaire qui peut initier et participer au développement de ces crevasses et piqûres.

L'acier ferritique se montre aussi sensible à la fissuration, résultant de contraintes résiduelles ou d'un environnement agressif ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Les différences de comportement entre ces deux nuances mettent en évidence le rôle du chrome et du molybdène (entre autres) dans la résistance des aciers ferritiques à la dissolution du métal en milieu géothermal. Et elles montrent l'intérêt d'aciers riches en Cr et Mo, comme les superferritiques, qui ont fait preuve d'une bonne tenue au cours de ces tests. Ceci rejoint tout à fait les conclusions de travaux antérieurs [9] qui avaient mis en évidence l'excellent comportement des aciers superferritiques à haute teneur en chrome et molybdène en milieu chloruré.

### 3.3.6 - Les aciers inoxydables martensitiques et à durcissement structural

#### (a) Caractéristiques générales

##### \* les nuances testées

Code étude	Dénomination	A.F.N.O.R.	Remarques
V	Soleil A 7	Z 40 C14	martensitique
W	Soleil D5	Z 50 CD 15	martensitique
X	17 - 4 - Ph	Z6 NU 17-04	Acier à durcissement structural

Ces nuances n'ont été testées que lors du 2ème test de corrosion à Coulommiers, d'une durée de 79 jours.

##### \* Caractéristiques générales

Ces nuances se caractérisent par leur grande dureté. Les aciers martensitiques sont employés dans l'industrie pétrolière pour la réalisation de tubing (en l'absence de H<sub>2</sub>S). Le 17-4-Ph peut être utilisé comme constituant des organes de pompes (acier moulé). Ces aciers sont habituellement livrés à l'état recuit qui permet leur mise en forme. Après celle-ci, le client réalise un traitement thermique adapté à la nuance (trempe-revenu pour les martensitiques ; traitement thermique à 480°C pour le 17-4-Ph), qui confère à la nuance ses caractéristiques mécaniques et sa dureté. Chaque éprouvette testée à Coulommiers a subi ce dernier traitement.

##### \* Utilisation en géothermie

Ces aciers martensitiques sont très sensibles à la fragilisation par H<sub>2</sub>S. Et ils subissent des corrosions localisées (piqûres et cavernes, fissuration sous tension) en milieu chloruré, malgré la formation d'un film protecteur de produit de corrosion.

#### (b) Description des éprouvettes corrodées

##### INOX SOLEIL A7

##### \* Aspect général

Les éprouvettes de la nuance "SOLEIL A7" ont perdu leur éclat métallique qui est remplacé par une teinte gris-souris, trahissant la formation d'un film de corrosion due à une attaque générale uniforme de la surface, d'intensité encore faible.

##### \* Type de corrosion observés

corrosion générale d'intensité très faible (cf plus haut),

corrosion caverneuse et corrosion sous dépôts autour des joints et à la surface de l'éprouvette, surtout sensibles sur les éprouvettes du réacteur III ; profondeur d'attaque faible : 5 à 10 µm maximum (Tab. 16 et fig. 20).

corrosion par piqûres (macro et micropiqûration) bien développée, avec une répartition uniforme à la surface des éprouvettes et locale sous joints. Piqûres en forme de cuvette,

légère sensibilité à la fissuration sous contrainte observée sur les coupons C-Ring.

## **INOX SOLEIL D5**

### **\* Aspect général**

Les éprouvettes de la nuance "SOLEIL D5" ont perdu leur éclat métallique qui est remplacé par une teinte gris-souris, trahissant la formation d'un film de corrosion dû à une attaque générale uniforme de la surface, d'intensité encore faible.

Sur les éprouvettes disposées dans le réacteur III, on observe également de petites taches sombres dispersées de 1 à 20 mm<sup>2</sup>, ainsi que des plages sombres plus importantes entourant les joints.

### **\* Type de corrosion observés**

Corrosion généralisée d'intensité très faible (cf plus haut).

Corrosion caverneuse sous joints légère, observée sur la plupart des éprouvettes, de profondeur d'attaque faible (30 µm maximum).

Corrosion sous dépôts : les taches sombres observées en surface et autour des joints correspondent à des zones d'attaque du métal, sous la forme de micro-cavités coalescentes, avec une profondeur d'attaque faible (10 µm maximum). Ces zones sont aussi le siège de piqûres plus profondes, dont l'alignement peut amorcer à la formation de crevasses (longueur : 1 000 µm ; largeur : 100 µm ; prof. : 60 µm).

Piqûres observées sur toutes les éprouvettes. Elles sont dispersées en surface ou localisées au centre des zones de corrosion sous dépôts décrites précédemment.

- Densité de piqûre : faible.
- Profondeur d'attaque : 180 µm maximum ; les piqûres les plus profondes étant localisées dans les zones de corrosion sous dépôts.
- Aspect des piqûres : en forme de cuvette, ou cylindriques pour les plus profondes.

Sensibilité notable à la fissuration sous contrainte observée sur le coupon C ring.

## **INOX 17 - 4 - PH**

### **\* Aspect général**

Les éprouvettes de la nuance 17-4-Ph ont conservé leur aspect métallique ; ce qui dénote une insensibilité à la corrosion générale uniforme.

### \* Type de corrosion observés

Corrosion caverneuse pratiquement absente ; 1 seule éprouvette (2 III X A3) montre un début d'amorce de ce type de corrosion, avec une profondeur d'attaque très faible, de l'ordre de quelques microns seulement.

Corrosion par piqûres présente de façon irrégulière (2 éprouvettes sur 4), mais pouvant être occasionnellement très sévère.

- . Densité de piqûres : faible
- . Profondeur d'attaque : importante (460 µm maximum)
- . Aspect des piqûres : forme cylindrique étroite, "en doigt de gant"

Corrosion intergranulaire, avec phénomène de dissolution des joints de grains, pouvant déterminer la formation de cavités en surface (initiation des piqûres).

Insensible à la fissuration sous contrainte (coupon C - ring).

### (c) Discussion

Les deux nuances d'aciers martensitiques testées lors du 2ème test à Coulommiers (79 jours) se sont montrées relativement insensibles à la corrosion généralisée ainsi qu'en témoignent les très faibles pertes de poids enregistrées ; ceci grâce à la formation d'un film de corrosion. Par contre, elles se sont révélées sensibles à la corrosion localisée, en particulier à la corrosion par piqûres (fig. 20). Les deux nuances présentent en effet des phénomènes de piqûration qui peuvent être très dangereux. La corrosion caverneuse est par contre restée assez discrète, de même que la corrosion sous dépôt qui n'a été rencontrée que sur les éprouvettes de SOLEIL D5.

L'acier à durcissement structural 17-4-Ph subit lui aussi une corrosion par piqûre sévère (jusqu'à 460 µm de profondeur), mais il est resté insensible à la corrosion uniforme ; l'aspect métallique des coupons a en effet été conservé.

Cet acier présente également une corrosion de type intergranulaire qui pourrait initier la piqûration.

En conclusion, le comportement de ces aciers est tout à fait conforme aux données déjà acquises par ailleurs : une grande sensibilité à la corrosion par piqûre et caverneuse en milieu chloruré.

**TABLEAU 16A** : Pertes de poids mesurées sur les éprouvettes d'aciers martensitiques SOLEIL A7 et SOLEIL D5 ainsi que sur les éprouvettes de l'acier à durcissement structural 17-4-Ph, à l'issue du 2<sup>ème</sup> test de corrosion de Coulommiers (79 jours).

PERTE DE POIDS (mg/cm <sup>2</sup> )	Réacteur I (non filtré)			Réacteur III (filtré)		
	éprouvette polie	1 <sup>ère</sup> éprouvette brute	2 <sup>ème</sup> éprouvette brute	éprouvette polie	1 <sup>ère</sup> éprouvette brute	2 <sup>ème</sup> éprouvette brute
SOLEIL A7		0,15	0,53		0,56	0,63
SOLEIL D5		0,15			0,19	
17-4-Ph		0,02			0,04	

**TABLEAU 16B** : Tableau récapitulatif des corrosions par piqûres et crevasses (caverneuse) observées sur les éprouvettes d'aciers martensitiques SOLEIL A7 et SOLEIL D5 ainsi que sur les éprouvettes de l'acier à durcissement structural 17 -4 - Ph à l'issue du 2<sup>ème</sup> test de corrosion de Coulommiers (79 jours).

	Réacteur I (non filtré)						Réacteur III (filtré)					
	CREVASSES		PIQÛRES				CREVASSES		PIQÛRES			
	prof maxi µm	N	prof maxi µm	prof moy (10)	diam moy (10)	den site	prof maxi µm	N	prof maxi µm	prof moy (10)	diam moy (10)	den site
SOLEIL A7	-	15	180	52	110	I	20	16	60	42	100	I
SOLEIL D5	30	6	20	14	46	F	20	12	180	77	106	F
17-4-Ph	-	10	90	38	60	F	5	10	460	200	135	M

F : faible ; M : moyenne ; I : importante

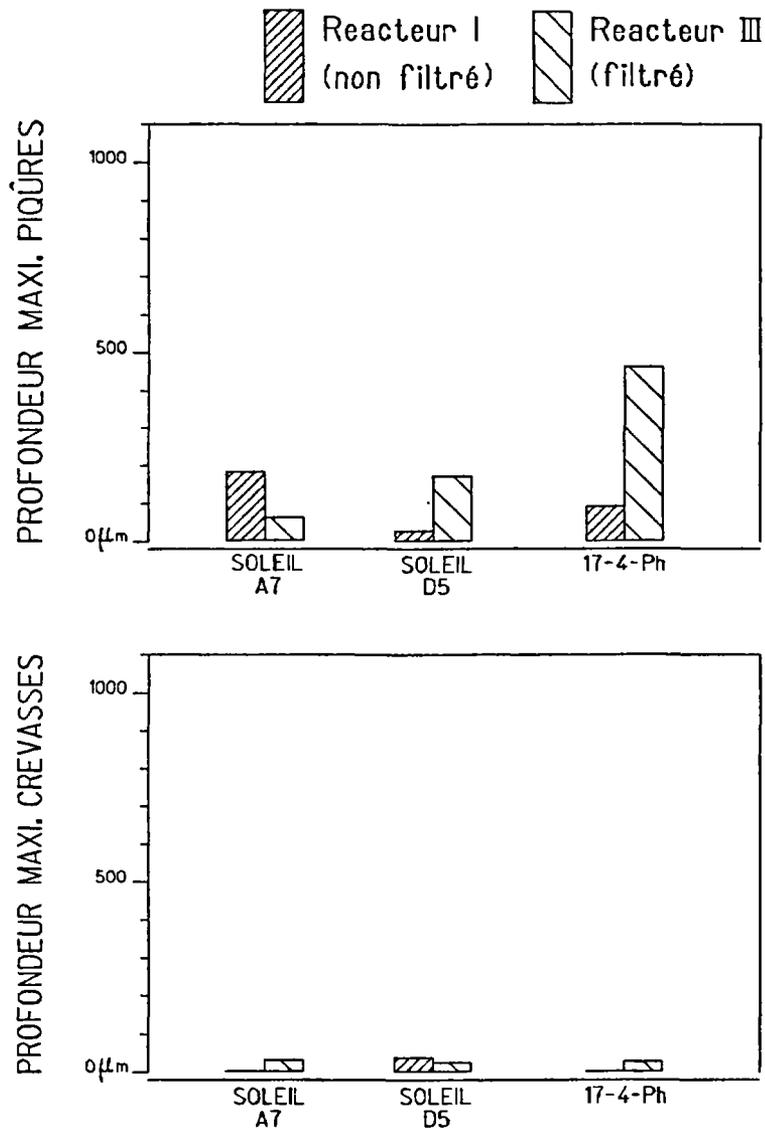


Figure 20 - Histogrammes montrant les profondeurs maximales des piqûres et crevasses observées sur les coupons d'aciers martensitiques SOLEIL A7 et SOLEIL D5 et de l'acier à durcissement structural 17-4-Ph, à l'issue du deuxième test de corrosion à Coulommiers (79 jours).

### 3.3.7 - Les aciers inoxydables austéno-ferritiques

#### (a) Caractéristiques générales

##### \* Les nuances testées

Code étude	Dénomination	A.F.N.O.R.	Remarque
Saf	SAF 22-05	Z5 CND 21-08	(URANUS 50)
Q	URANUS 35 N	Z3 CN 24-04	
R	URANUS 45 N	Z3 CND 22-06	
S	URANUS 52 N	Z3 CNDU 26-06	

La nuance SAF 22-05 a été testée au cours des 3 tests de Melleray et des 2 tests de Coulommiers. les trois autres nuances (URANUS 35N, 45N et 52N) n'ont été testées que lors du deuxième test de Coulommiers.

##### \* Caractéristiques générales

Les aciers austéno-ferritiques (ou duplex) ont une structure mixte composée d'austénite et de ferrite. Ils associent une bonne résistance à la corrosion (qui croît avec la teneur en éléments d'alliage) et des caractéristiques mécaniques élevées. Ceci explique leur utilisation, dans l'industrie pétrolière et gazière, pour la réalisation de tubing et de tuyauterie.

Ils montrent une excellente résistance à la corrosion intergranulaire, associée à un bon comportement vis-à-vis de la corrosion sous contrainte et en fatigue-corrosion. [10]. En ce qui concerne leur résistance à la corrosion générale et à la corrosion par piqûres ou crevasses, les aciers austéno-ferritiques ne se distinguent pas des autres catégories d'aciers inoxydables. Pour ces types de corrosion, ce sont essentiellement les teneurs en éléments d'alliages tels que le chrome, le molybdène, mais aussi le nickel et le cuivre, qui influent. Les nuances à forte teneur en chrome (25 %), comme les URANUS 47 et 52, résistent bien à la corrosion par crevasses en milieu marin ; alors que des nuances plus pauvres en chrome (URANUS 45, URANUS 50) y sont plus sensibles.

##### \* Utilisation en géothermie

En ce qui concerne le comportement des aciers austéno-ferritiques en milieu géothermal, il faut signaler les essais de deux échangeurs en URANUS B6 (4300 heures) et URANUS 50 (10000 heures) réalisés sur le site de CREIL par les sociétés CIAT et CREUSOT LOIRE. A l'issue de ces essais, ces aciers n'avaient subi aucune corrosion, même dans les zones les plus exposées telles que les interstices entre tubes et plaques.

## **(b) Description des éprouvettes corrodées**

### **INOX SAF 22.05**

#### **\* Aspect général**

Les coupons de la nuance SAF 22.05 ont conservé leur aspect métallique initial ; ils ne sont pas sensibles à la corrosion générale.

#### **\* Types de corrosion observés**

Corrosion caverneuse d'intensité modérée. La profondeur d'attaque varie entre 0 et 300  $\mu\text{m}$  et on remarque qu'elle n'affecte pratiquement que les éprouvettes placées dans le réacteur III filtré. Là encore, il n'y a pas de relation évidente entre la profondeur et la durée de l'attaque (Tab. 17 et fig. 21).

Corrosion par piqûre pratiquement nulle, à l'exception d'une micropiqûration (10  $\mu\text{m}$  maximum) développée sur quelques éprouvettes. Ce type de corrosion n'a aucun caractère de gravité.

### **URANUS 35N**

#### **\* Aspect général**

Les éprouvettes d'URANUS 35N, qui n'ont subi que le deuxième test de corrosion à Coulommiers (79 jours), ont conservé leur aspect métallique initial, démontrant ainsi leur insensibilité à la corrosion générale. Les pertes de poids (imputables à la corrosion localisée) sont d'ailleurs très faibles ou nulles (Tab. 18).

#### **\* Types de corrosion observés**

Corrosion par piqûres. La densité observée des piqûres est faible mais leur profondeur d'attaque est importante (jusqu'à 450  $\mu\text{m}$  maximum). Elles ont une forme étroite, avec un diamètre égal ou inférieur à leur profondeur. C'est le principal type de corrosion observée sur les coupons d'URANUS 35N, et celui qui peut présenter un caractère de gravité.

Corrosion caverneuse sous joint très légère, avec une profondeur d'attaque observée de 50  $\mu\text{m}$  environ.

### **URANUS 45N**

#### **\* Aspect général**

Les éprouvettes d'URANUS 45N ont conservé leur aspect métallique initial, sans aucune trace de corrosion ou d'oxydation. Les pertes de poids sont nulles.

#### **\* Types de corrosion observés**

La corrosion caverneuse est très légère, avec une profondeur d'attaque qui n'excède pas 60  $\mu\text{m}$ .

La corrosion par piqûres est pratiquement nulle. Une seule piqûre (40  $\mu\text{m}$ ) a été relevée.

**TABLEAU 17A** : Pertes de poids mesurées sur les éprouvettes d'acier austéno-ferritique SAF 22.05 à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

(1) : perte de poids attribuée à la corrosion localisée (piqûres, crevasses)  
 (2) : taille des coupons : 52 cm<sup>2</sup> ; précision de la pesée = 0,1 mg ; les pertes de poids inférieures à 0,02 mg/cm<sup>2</sup> n'ont donc pas été prises en compte et sont indiquées par un tiret (-).

		Réacteur I (non filtré)			Réacteur III (filtré)		
PERTE DE POIDS (1, 2) (mg/cm <sup>2</sup> )		épreuve polie	1 <sup>ère</sup> épreuve brute	2 <sup>ème</sup> épreuve brute	épreuve polie	1 <sup>ère</sup> épreuve brute	2 <sup>ème</sup> épreuve brute
MELLERAY	9 jours		0,09			0,29	
	44 jours		-			0,34	
	73 jours		0,09			0,24	
COULOMMIERS	24 jours	-	-	-	-	0,02	0,02
	79 jours	-	-		-	-	

**TABLEAU 17B** : Tableau récapitulatif des corrosions par piqûres et crevasses (caverneuse) observées sur les éprouvettes d'acier austéno-ferritique SAF 22.05 (les données provenant des éprouvettes à surface polie et brute ont été regroupées).

		Réacteur I (non filtré)					Réacteur III (filtré)						
Ref: SAF 2205		CREVASSES prof maxi µm	PIQÛRES					CREVASSES prof maxi µm	PIQÛRES				
			N	prof maxi µm	prof moy (10)	diam moy (10)	den site		N	prof maxi µm	prof moy (10)	diam moy (10)	den site
MELLERAY	9 jours	5	-	-	-	-	-	290	-	-	-	-	-
	44 jours	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	73 jours	40	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
COULOMMIERS	24 jours	-	-	-	-	-	-	160	-	-	-	-	-
	79 jours	-	-	10	-	-	-	130	-	10	-	-	-

**TABLEAU 18A** : Pertes de poids mesurées sur les éprouvettes d'aciers austéno-ferritiques URANUS 35N, URANUS 45N et URANUS 52N à l'issue du 2<sup>ème</sup> test de corrosion à Coulommiers (79 jours).

(1) : perte de poids attribuée à la corrosion localisée (piqûres, crevasses)

(2) : taille des coupons : 52 cm<sup>2</sup> ; précision de la pesée = 0,1 mg ; les pertes de poids inférieures à 0,02 mg/cm<sup>2</sup> n'ont donc pas été prises en compte et sont indiquées par un tiret (-).

PERTE DE POIDS (1,2) (mg/cm <sup>2</sup> )	Réacteur I (non filtré)			Réacteur III (filtré)		
	épreuve	1 <sup>ère</sup> épreuve	2 <sup>ème</sup> épreuve	épreuve	1 <sup>ère</sup> épreuve	2 <sup>ème</sup> épreuve
	polie	brute	brute	polie	brute	brute
URANUS 35N		-			0,02	
URANUS 45N		-			-	
URANUS 52N		-			-	

**TABLEAU 18B** : Tableau récapitulatif des corrosions par piqûres et crevasses (caverneuse) observées sur les éprouvettes d'aciers austéno-ferritiques URANUS 35N, URANUS 45N et URANUS 52N à l'issue du 2<sup>ème</sup> test de corrosion à Coulommiers (79 jours).

	Réacteur I (non filtré)						Réacteur III (filtré)					
	CREVASSES		PIQÛRES				CREVASSES		PIQÛRES			
	prof maxi µm	N	prof. maxi µm	prof. moy (10)	diam. moy (10)	den- sité	pr. maxi µm	N	prof. maxi µm	prof. moy (10)	diam. moy (10)	den- sité
URANUS 35N	-	-	-	-	-	-	50	6	450	300	350	F
URANUS 45N	-	-	-	-	-	-	60	1	40		50	T.F.
URANUS 52N	-	-	-	-	-	-	80	4	160	100	130	F

T.F. : très faible ; F : faible

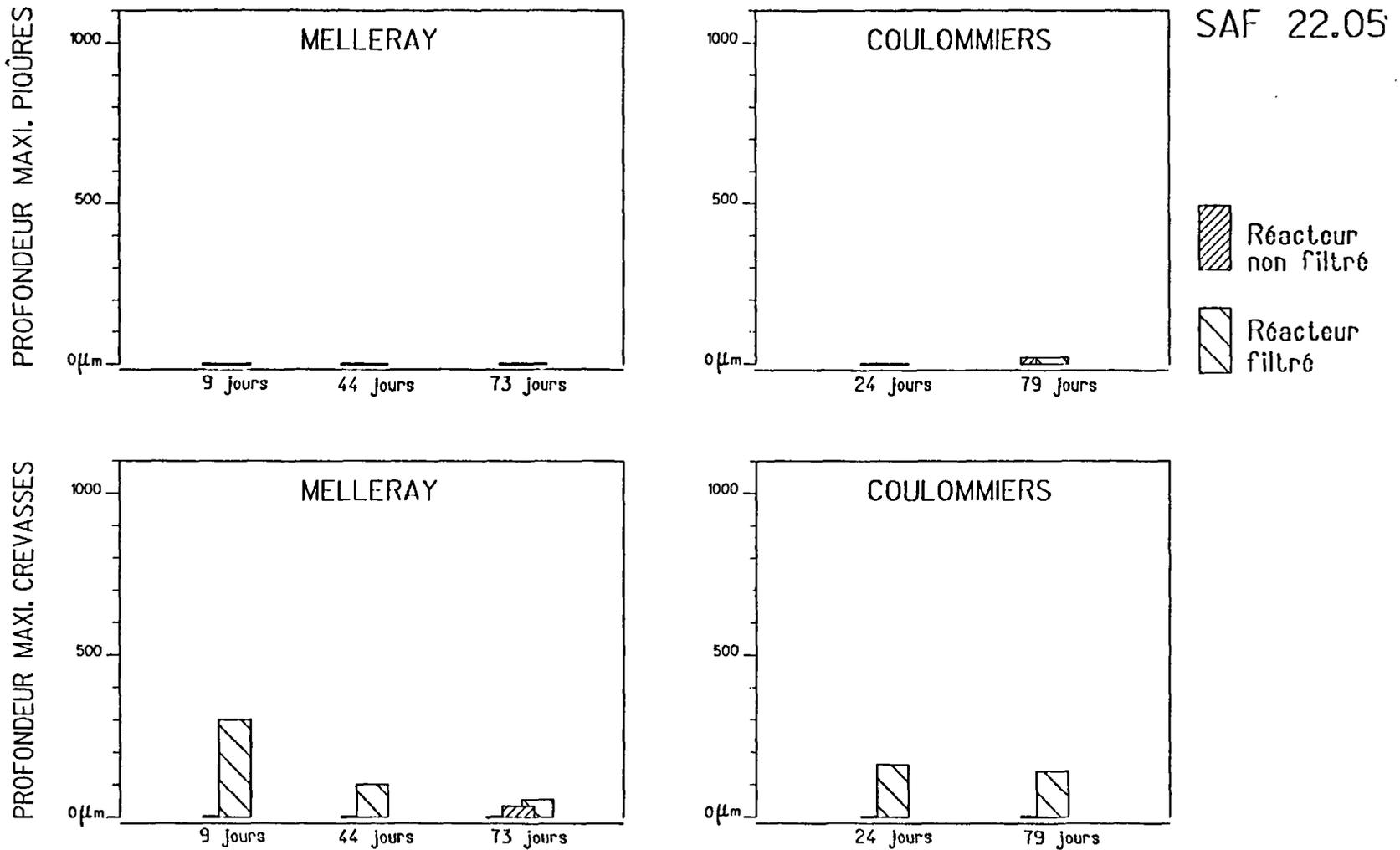


Figure 21 - Histogrammes montrant les profondeurs maximales des piqûres et crevasses observées sur les coupons de l'acier austeno-ferritique SAF 22-05 à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers

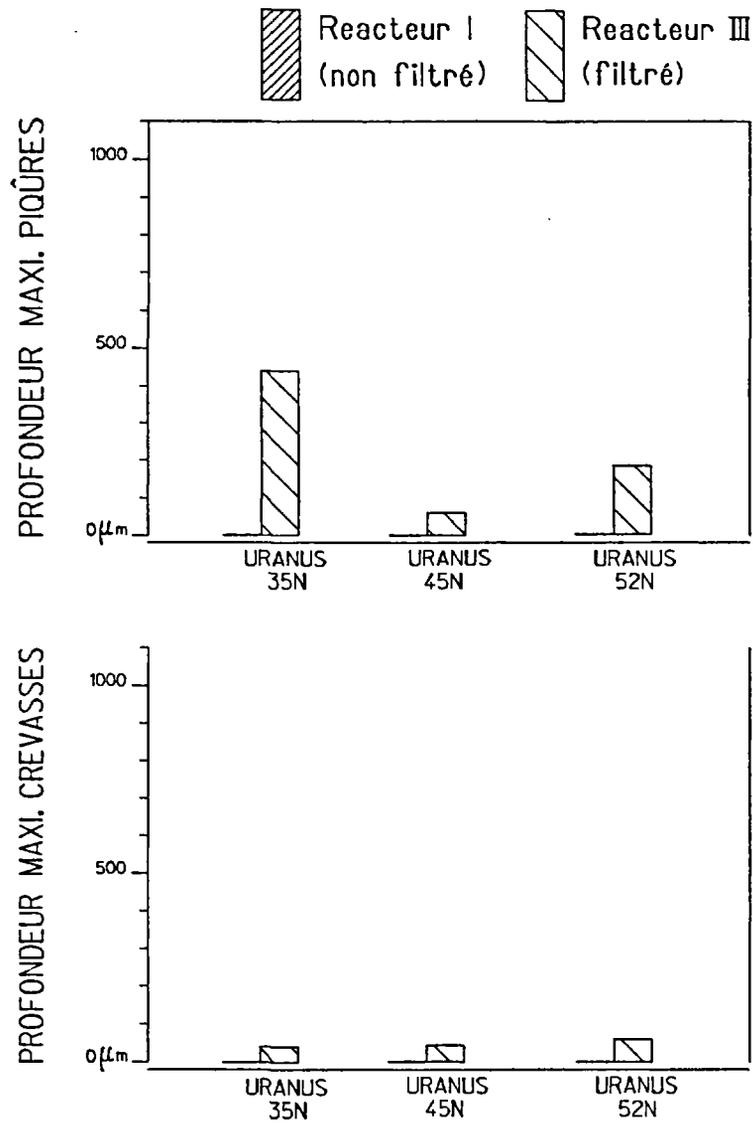


Figure 22 - Histogrammes montrant les profondeurs maximales des piqûres et crevasses observées sur les coupons des aciers austéno-ferritiques URANUS 35N, URANUS 45N et URANUS 52N à l'issue du deuxième test de Coulommiers (79 jours).

## URANUS 52N

### \* Aspect général

Les éprouvettes d'URANUS 52N ont conservé leur aspect métallique initial en accord avec leur insensibilité à la corrosion généralisée.

### \* Types de corrosion observés

Corrosion caverneuse très légère, avec une profondeur maximum d'attaque mesurée de 80 µm.

Corrosion par piqûres très légère, avec une profondeur d'attaque maximum (160 µm) et une densité faible.

### (c) Discussion

La caractéristique générale des 4 aciers austénoferritiques exposés aux fluides géothermaux de Melleray et Coulommiers est leur sensibilité légère à la corrosion localisée (piqûres et crevasses). Ceci est conforme à ce que l'on sait de leur comportement en milieu chloruré. Le risque de corrosion par crevasses, même s'il reste modéré, doit être pris en compte lors de l'utilisation de l'un des aciers austénoferritiques.

Ils se sont montrés insensibles à la fissuration sous contrainte, aussi bien sur les coupons C-Ring que sur les coupons en tension.

D'autre part, il était intéressant de comparer le comportement de ces quatre nuances différentes pour mettre en évidence le rôle de la teneur en éléments alliés (principalement chrome et molybdène) sur leur résistance à la corrosion (Tab. 18 et fig. 22).

- En ce qui concerne la corrosion par piqûres, la seule nuance affectée de façon notable est l'URANUS 35N, qui est également la seule nuance sur les quatre dépourvue de molybdène. Or, on sait que l'addition de molybdène favorise la résistance de ces aciers à la corrosion par piqûres [10, 11].

- En ce qui concerne la corrosion par crevasses, la nuance qui apparaît la plus affectée est le SAF 22.05 (ou URANUS 50), qui est également la plus pauvre des quatre en chrome (21%). Il est reconnu que l'URANUS 50 n'est pas totalement sûr en milieu marin [11].

- Enfin, les deux nuances austéno-ferritiques URANUS 45N et URANUS 52N qui ont montré la meilleure résistance vis-à-vis de la corrosion dans ces fluides géothermaux chlorurés et chauds, possèdent effectivement les teneurs les plus élevées en chrome, molybdène et nickel.

Ces conclusions doivent toutefois être tempérées par le fait que trois nuances (URANUS 35N, 45N et 52N) n'ont subi qu'un seul test (2ème test de Coulommiers). Des essais supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer ces premiers résultats.

### 3.3.8 - Le titane

#### (a) Principales caractéristiques

##### \* nuance testée

code étude	Désignation	A.F.N.O.R.
M	T35	

Ce matériau a fait l'objet de tous les tests réalisés à Melleray et à Coulommiers.

##### \* Caractéristiques générales

Le titane présente une remarquable résistance à la corrosion, tout au moins dans le domaine de température qui nous intéresse ici (moins de 100°C). Ceci est dû à la formation d'un film d'oxydes protecteur au contact de l'agent corrosif (air, fluide chloruré, etc.). Les seules remarques que l'on peut faire concernent sa sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène, et son caractère très noble par rapport à la plupart des métaux courants qui peut induire des couplages galvaniques. Il présente d'autre part de bonnes caractéristiques mécaniques, une conductivité thermique élevée, et une densité faible ( $d = 4,5$ ).

##### \* Utilisation en géothermie

En raison de ses propriétés, le titane est classiquement utilisé dans les échangeurs thermiques, sous forme de plaque de 0,6 mm d'épaisseur.

#### (b) Observation des éprouvettes corrodés

##### \* Aspect général

Les coupons de titane conservent leur aspect métallique initial. On note cependant l'acquisition d'un léger film d'oxydation en surface dont la réfringence au microscope augmente avec la durée du test. Il correspond à la formation de rutil ( $TiO_2$ ) qui assure une protection au métal.

##### \* Type de corrosion observé

Insensibilité à la fissuration sous contrainte observée pour les coupons C-Ring et sous tension.

#### (c) Discussion

Les essais de corrosion sur les coupons de titane ont confirmé sa résistance remarquable à la corrosion dans les fluides géothermaux de basse enthalpie du Bassin Parisien. Les pertes de poids mesurées sont pratiquement nulles, conduisant à des valeurs de taux de corrosion inférieures ou égales à 1  $\mu\text{m}/\text{an}$ , sauf dans un cas (coupon placé dans le réacteur filtré lors du 1<sup>er</sup> test de Coulommiers ; Tab. 19).

On a observé également, lors du 1<sup>er</sup> test de Coulommiers un très léger gain de poids pour le coupon placé dans le réacteur filtré, qui doit correspondre à la formation d'un léger film de rutil ( $TiO_2$ ) à la surface du coupon de titane.

**TABLEAU 19:** Perte d'épaisseur et taux de corrosion mesurés sur les coupons de TITANE à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

Les pertes d'épaisseur inférieures à 0,01 µm (limite de précision) n'ont pas été prises en compte et sont indiquées par un tiret (-).

		Réacteur I (non filtré)						Réacteur III (filtré)					
ML : perte d'épaisseur (µm)	CR : taux de corrosion (µm/an)	éprouvette polie		1 <sup>ère</sup> éprouvette brute		2 <sup>ème</sup> éprouvette brute		éprouvette polie		1 <sup>ère</sup> éprouvette brute		2 <sup>ème</sup> éprouvette brute	
		ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)
MELLERAY	9 jours			-	-					0,15	(6,07)		
	44 jours			0,06	(0,50)					0,05	(0,43)		
	73 jours			0,06	(0,28)					0,03	(0,15)		
COULOMMIERS	24 jours	0,07	(1,11)	-	-			0,04	(0,59)	-	-	+0,03	(+0,46) <sup>a</sup>
	79 jours												

(a) : gain de poids attribué à la formation de rutile.

### 3.3.9 - L'alliage base cuivre

#### (a) Caractéristiques générales

##### \* Les nuances testées

Code étude	Dénomination	A.F.N.O.R.
I	Cuproaluminium	

Les coupons de cuproaluminium ont été testés lors des trois tests de Melleray et des deux tests de Coulommiers.

##### \* Caractéristiques générales

Les cuproaluminiums se caractérisent par une résistance mécanique élevée, ce qui permet de les employer pour de nombreuses pièces soumises à des efforts importants (pompes, hélices, ...). L'addition de Nickel et de fer augmente leur résistance mécanique, mais aussi leur résistance à la corrosion.

Les alliages à base de cuivre sont d'une façon générale à proscrire des milieux contenant H<sub>2</sub>S, même à faible concentration. Ils sont sensibles à la corrosion uniforme, la corrosion sélective (désaluminification), la corrosion par piqûres et la corrosion sous tension.

##### \* Utilisation en géothermie

En raison de leurs caractéristiques mécaniques, les cuproaluminiums sont principalement utilisés dans les organes de pompes.

#### (b) Description des éprouvettes corrodées de cuproaluminium

##### \* Aspect général

Après exposition au fluide géothermal, les coupons de cuproaluminium ont perdu leur éclat métallique initial. Leur surface est entièrement recouverte par une couche sombre violacée de dépôts et/ou produits de corrosion, de 100 à 150 µm d'épaisseur. L'analyse par diffractométrie RX de cette couche a permis de reconnaître la nature de ces produits, principalement des sulfures de Cu et Fe :

- bornite/Métabornite Cu<sub>5</sub> Fe S<sub>4</sub> (Abondant),
- chalcopirite Cu Fe S<sub>2</sub> (présent),
- covellite CuS (trace),
- siderite Fe CO<sub>3</sub> (trace).

On note également la présence de cristallites blancs d'aragonite (CaCO<sub>3</sub>) développés au niveau des surfaces recouvertes par les joints centraux.

##### \* Types de corrosion observés

Corrosion uniforme. La surface des coupons exposés au fluide géothermal apparaît uniformément attaquée.

Corrosion sélective. On observe des taches rougeâtres en particulier autour des joints, mais aussi dispersées à la surface des coupons, qui correspondent à des zones de désaluminification de l'alliage de cuivre (départ de l'aluminium qui fait office d'anode, et conservation du cuivre).

Insensibilité à la fissuration sous contrainte observée sur les coupons sous tension (Coulommiers, 24 et 79 jours).

(c) Discussion

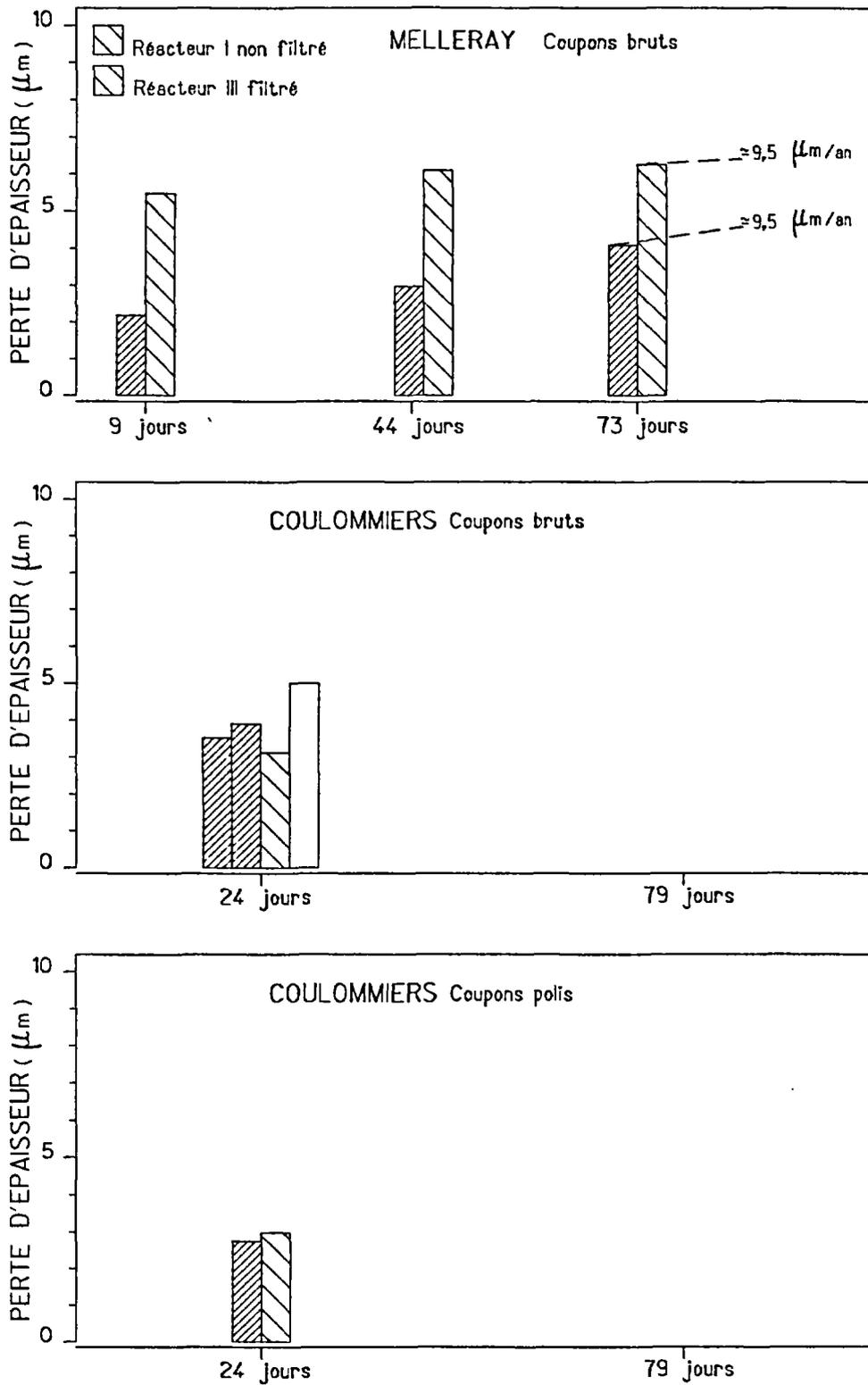
Les coupons de cuproaluminium exposés aux fluides géothermaux de Melleray et Coulommiers ont donc eu un comportement assez prévisible. Ils sont sensibles à la corrosion uniforme et à la corrosion sélective.

Dans les 3 tests de Melleray, les mesures de pertes de poids effectuées sur les coupons corrodés indiquent une stabilisation de la vitesse d'attaque avec le temps (Tab. 20 et fig. 23). Ceci peut s'expliquer par le rôle protecteur que peut jouer la couche de produits de corrosion qui recouvre la surface des coupons de façon uniforme. Si on extrapole les résultats sur une année, on obtient un taux de corrosion compris entre 9,5 à 12,5  $\mu\text{m}/\text{an}$  (réacteurs III et I respectivement).

Les pertes d'épaisseur obtenues à Coulommiers sont du même ordre de grandeur que celles observées à Melleray. Les valeurs mesurées dans les réacteurs I et III sont similaires. On note également qu'elles sont légèrement plus faibles pour les coupons à surface polie (2,5 à 2,9  $\mu\text{m}$ ) que pour les coupons à surface brute (3,2 à 5,0  $\mu\text{m}$ ).

**TABLEAU 20:** Perte d'épaisseur et taux de corrosion mesurées sur les coupons de CUPROALUMINIUM à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

		Réacteur I (non filtré)						Réacteur III (filtré)					
ML : perte d'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	CR : taux de corrosion ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	épreuve polie		1 <sup>ère</sup> épreuve brute		2 <sup>ème</sup> épreuve brute		épreuve polie		1 <sup>ère</sup> épreuve brute		2 <sup>ème</sup> épreuve brute	
		ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)
MELLERAY	9 jours			2,2	(88)					5,5	(224)		
	44 jours			3,0	(25)					6,0	(50)		
	73 jours			4,1	(20)					6,2	(31)		
COULOMMIERS	24 jours	2,5	(39)	3,8	(58)	3,6	(54)	2,9	(44)	3,2	(49)	5,0	(76)
	79 jours												



**Figure 23** - Histogrammes montrant les pertes d'épaisseur (en  $\mu\text{m}$ ) enregistrées par les coupons de l'alliage base cuivre Cupro-aluminium, lors des tests de corrosion de Melleray et de Coulommiers

### 3.3.10 - L'alliage base Nickel

#### (a) Principales caractéristiques

##### \* nuance testée

code étude	Dénomination	A.F.N.O.R.
H	MONEL K500	N-13 U30 A3

Ce matériau a fait l'objet de tous les tests réalisés à Melleray et à Coulommiers.

##### \* Caractéristiques générales

Le MONEL K500 a une structure caractéristique à durcissement structural obtenue par revenu. Comme d'autres alliages base nickel, il a d'excellentes propriétés mécaniques ; le nickel apportant en outre sa grande résistance à l'usure et à l'érosion.

Bien que réputés par leur résistance élevée à la corrosion, les alliages nickel sont cependant connus comme étant sensibles aux corrosions localisées (piqûres, crevasses) en milieux chlorurés chauds.

##### \* Utilisation en géothermie

Le MONEL K500 est utilisé principalement comme arbre d'entraînement de pompe.

#### (b) Observations des éprouvettes corrodées

##### \* Aspect général

Les coupons de MONEL K500 exposés aux fluides géothermaux de Melleray et Coulommiers sont recouverts par une croûte régulière ou boursouflée, de couleur verdâtre, d'une épaisseur de 100 à 200  $\mu\text{m}$ . L'analyse de ces produits par diffractométrie RX montre qu'il s'agit de produits de corrosion (sulfures de Ni et Cu) développés à la surface de l'alliage :

- Chalcopyrite	Cu Fe S <sub>2</sub>	abondant,
- Heazlewoodite	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	abondant/présent,
- Bornite	Cu <sub>5</sub> Fe S <sub>4</sub>	trace,
- Godlewskite	Ni <sub>7</sub> S <sub>6</sub>	infratrace,
- Pyrrhotite	Fe <sub>1-x</sub> S	trace.

##### \* Types de corrosion observés

Les coupons de MONEL K500 sont affectés à la fois par une corrosion de type généralisée, et par divers types de corrosion localisée (décrits ci-dessous) ; il en résulte une surface entièrement attaquée mais de façon irrégulière.

Corrosion généralisée : les pertes d'épaisseur imputables à ce type de corrosion sont faibles, puisque les valeurs mesurées, qui intègrent les effets de tous les types de corrosion, ne dépassent pas quelques microns (Tab.21).

Corrosion caverneuse développée en bordure de joints sur tous les coupons, atteignant une profondeur maximale de 150  $\mu\text{m}$  lors des plus longs tests de Melleray (73 jours) et de Coulommiers (79 jours).

Corrosion par piqûres et micropiqûres. Ce type de corrosion, bien qu'il s'observe dans les deux sites, est notablement plus développé sur les coupons exposés à Melleray. La micropiqûration y est notamment assez dense, tout à fait comparable à celle observée sur les éprouvettes de la nuance 316L sur le même site. La profondeur maximale observée des piqûres ne dépasse pas 100  $\mu\text{m}$ .

Corrosion sous dépôts. A Melleray, on observe de larges cuvettes d'une surface de 1  $\text{mm}^2$  environ, et d'une profondeur maximale de 150  $\mu\text{m}$ , qui peuvent s'interpréter comme résultant d'une corrosion sous dépôts.

Fissuration. Des microfissures ou microcrevasses, souvent organisées en réseau parallèle, s'observent sur certains coupons. On rencontre également quelquefois des fissures plus importantes, qui peuvent atteindre 20 à 30  $\mu\text{m}$  de profondeur sur les coupons exposés lors des tests les plus longs.

Insensibilité à la fissuration sous contrainte observée pour les coupons C-Ring et les coupons sous tension pour tous les tests réalisés à Melleray et Coulommiers.

### (c) Discussion

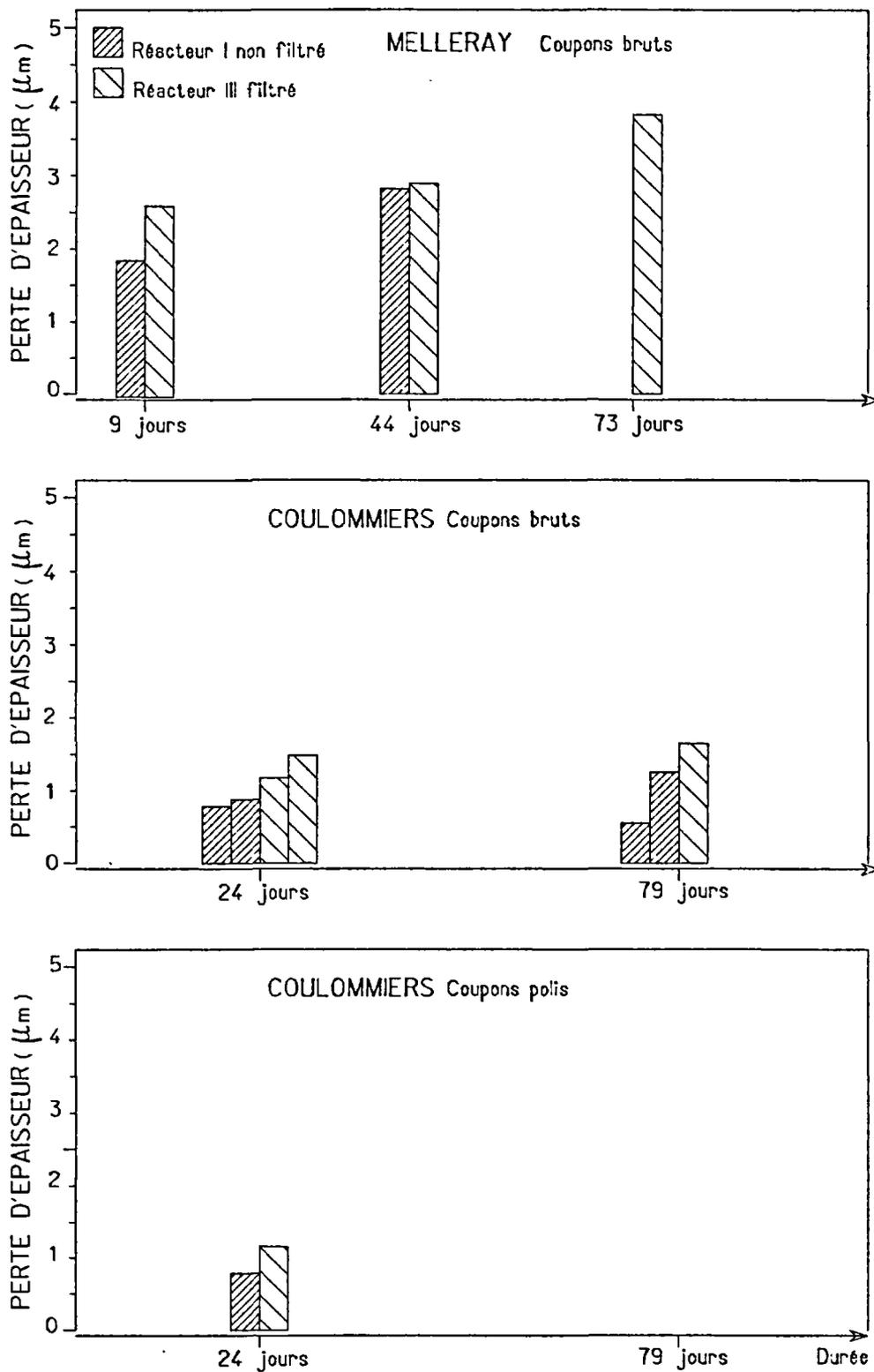
En contact avec les fluides géothermaux concernés, le MONEL K500 a un comportement intermédiaire, comparé aux divers matériaux testés au cours de cette étude. Il subit une corrosion de type généralisé, mais d'une intensité bien moindre que dans le cas des aciers doux et faiblement alliés. Et il est aussi affecté par divers types de corrosion localisée, qui ne sont toutefois pas aussi sévères que dans le cas de certains aciers inoxydables ; la profondeur d'attaque maximale étant de 150  $\mu\text{m}$  environ.

Les pertes de poids enregistrées, qui ont été traduites en perte d'épaisseur sur la figure 24, correspondent donc au cumul de ces deux types de corrosion. On peut remarquer que les coupons exposés à Melleray ont subi des pertes de poids plus importantes que ceux exposés à Coulommiers ; ceci reflète le plus grand développement de la piqûration et de la corrosion sous dépôts observé sur le site de Melleray.

Ces observations confirment la sensibilité de ces alliages de Nickel-Cuivre vis-à-vis de la corrosion en milieu géothermal. La teneur en cuivre (30 % dans le cas de MONEL K500) n'est sans doute pas étrangère à ce résultat, en raison de la présence de  $\text{H}_2\text{S}$  dans ces milieux.

**TABLEAU 21 :** Perte d'épaisseur et taux de corrosion mesurés sur les coupons de MONEL K500 à l'issue des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers.

		Réacteur I (non filtré)						Réacteur III (filtré)					
ML : perte d'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	CR : taux de corrosion ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	éprouvette polie		1 <sup>ère</sup> éprouvette brute		2 <sup>ème</sup> éprouvette brute		éprouvette polie		1 <sup>ère</sup> éprouvette brute		2 <sup>ème</sup> éprouvette brute	
		ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)
MELLERAY	9 jours			1,7	(69)					2,6	(107)		
	44 jours			2,8	(23)					2,9	(24)		
	73 jours									3,8	(19)		
COULOMMIERS	24 jours	0,7	(11)	0,7	(11)	0,8	(13)	1,0	(16)	1,2	(18)	1,5	(23)
	79 jours			0,6	(3)	1,3	(6)			1,7	(8)		



**Figure 24** - Histogrammes montrant les pertes d'épaisseur (en  $\mu\text{m}$ ) enregistrées par les coupons de l'alliage base nickel MONEL K500, lors des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers

### 3.3.11 - Le revêtement de Nickel chimique

#### (a) Caractéristiques générales

Nous avons testé un revêtement de nickel chimique selon le procédé Kanigen. Ce procédé, assuré par la Société Studler de la Compagnie Française des Traitements de Surface, consiste en la réduction d'un sel de nickel catalysé par un hypo-phosphite de sodium en milieu aqueux, provoquant le dépôt d'un alliage de phosphore - Nickel. Une couche de 100 µm environ est ainsi appliquée sur un support en acier doux. Cette structure est modifiée par un traitement thermique à 400°C pendant une heure, qui diffuse le nickel dans le métal de base et lui confère une dureté superficielle optimale. L'une des principales qualités de ce procédé est l'obtention d'un dépôt régulier et d'une épaisseur contrôlable.

Ce revêtement de nickel (environ 93 % Ni et 7 % P) a une très bonne résistance à l'usure et à l'abrasion, et n'est pas sensible à la corrosion sous tension en milieu chloruré.

Ce revêtement est appliqué sur quelques vannes et éléments de tête de puits géothermiques.

#### (b) Description des éprouvettes corrodées

##### \* Aspect général

A l'issue des tests, les coupons à revêtement de Nickel-Kanigen sont pratiquement entièrement recouverts par une couche sombre de produits de corrosion et/ou dépôts. Là où la surface métallique est restée à nu, elle présente une teinte mordorée qui traduit un processus d'attaque généralisée du revêtement.

##### \* Types de corrosion observés

Corrosion généralisée d'intensité très faible.

Très légère sensibilité à la corrosion caverneuse, observée sur quelques coupons ; la profondeur d'attaque reste cependant négligeable.

Corrosion par piqûres, observée sur un coupon (2 III G A3) exposé lors du 2ème test à Coulommiers (79 jours) ; profondeur maximale mesurée 200 µm.

Légère sensibilité à la corrosion intergranulaire, avec attaque au niveau des joints et déchaussement des grains de métal.

Insensibilité à la fissuration sous contrainte observée pour les coupons C-ring et les coupons sous tension.

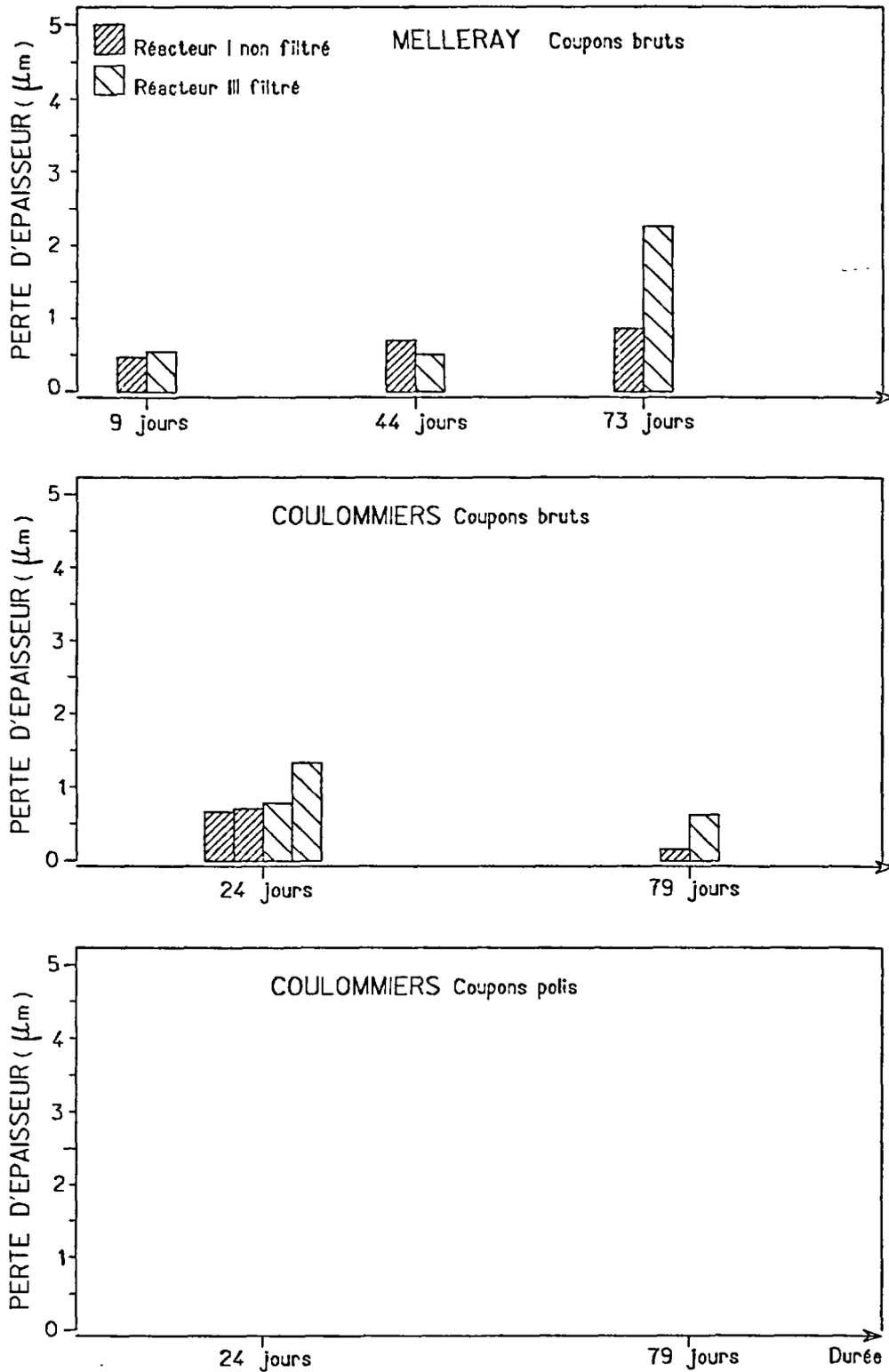
#### (c) Discussion

Les coupons revêtus de Nickel chimique selon le procédé KANIGEN se sont généralement comportés de façon satisfaisante au cours de ces tests de corrosion. Ils subissent une corrosion de type généralisée de faible intensité, qui ne met pas en cause la bonne tenue de ce revêtement en milieu géothermique ; les pertes d'épaisseur mesurées sont de l'ordre de quelques microns seulement (Tab. 22 et fig. 25)

Cette opinion favorable doit cependant être tempérée par la possibilité de développement de corrosions localisées (piqûres, et dans une moindre mesure crevasses), qui peuvent être graves dans la mesure où elles peuvent mettre à nu la surface du support qui est en général un acier doux. Ces piqûres que nous avons observé sur un coupon au bout de 79 jours de test atteignaient une profondeur de 200  $\mu\text{m}$  environ, alors que le revêtement a une épaisseur moyenne de 100  $\mu\text{m}$ .

**TABLEAU 22:** Perte d'épaisseur et taux de corrosion mesurés sur les coupons revêtus de Nickel chimique à l'issue des tests de Melleray et Coulommiers.

		Réacteur I (non filtré)						Réacteur III (filtré)					
ML : perte d'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	CR : taux de corrosion ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	épreuve polie		1 <sup>ère</sup> épreuve brute		2 <sup>ème</sup> épreuve brute		épreuve polie		1 <sup>ère</sup> épreuve brute		2 <sup>ème</sup> épreuve brute	
		ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)	ML	(CR)
MELLERAY	9 jours			0,38	(15)					0,48	(20)		
	44 jours			0,63	(5)					0,47	(4)		
	73 jours			0,76	(4)					2,25	(10)		
COULOMMIERS	24 jours			0,58	(9)	0,63	(10)			1,4	(21)	0,69	(10)
	79 jours			0,16	(1)					0,69	(3)		



**Figure 25** - Histogrammes montrant les pertes d'épaisseur (en  $\mu\text{m}$ ) enregistrées par les coupons revêtus de Nickel chimique selon le procédé Kanigen, lors des tests de corrosion de Melleray et Coulommiers

### 3.4 - SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS DES TESTS DE CORROSION SUR EPROUVETTES

Les principaux résultats acquis lors des tests de corrosion sur coupons métalliques réalisés à Melleray (Trias) et à Coulommiers (Dogger) peuvent être résumés de la façon suivante :

- 1 - Les effets de la corrosion sont similaires dans les 2 sites géothermiques. En effet, il n'y a pas de différences significatives et systématiques sur la nature et l'intensité des types de corrosion qui affectent les différents matériaux testés. La seule exception à cette règle concerne l'acier 316 L qui s'est montré plus sensible à la corrosion par crevasses et à la micropiqûration sur le site de Melleray, tandis qu'il apparaissait surtout sensible à la corrosion par piqûres à Coulommiers.
- 2 - Les types de corrosion observés sur les différents matériaux métalliques testés sont en accord avec les observations effectuées par ailleurs en milieu géothermique (basse et haute enthalpie), à savoir :
  - \* Les aciers doux (API K55) et faiblement allié (APS 24), les fontes Ni-Resist (type D1 et D2), les alliages à base Nickel (MONEL K500) et cuivre (Cuproaluminium) sont affectés en priorité par une corrosion généralisée dont nous avons déterminé la vitesse d'attaque par mesures de perte de poids (Tab. 23). Lorsqu'on compare l'acier doux K55 et l'acier faiblement allié APS 24, on constate que l'addition d'éléments alliés tend à diminuer la vitesse de corrosion, mais favorise le développement de corrosions localisées (piqûres).
  - \* les aciers inoxydables sont affectés par des corrosions localisées (piqûres, crevasses, fissures, corrosion intergranulaire), plus ou moins sévères selon les nuances considérées. Il apparaît que les fluides géothermiques peuvent être considérés comme particulièrement agressifs vis à vis de la plupart des aciers inoxydables testés ici, telles les nuances 316L couramment utilisées dans les installations, et 180 MoT. Seuls les aciers fortement alliés comme le SANICRO 28 (27% Cr - 31% Ni - 3,5% Mo) et le 290 Mo (29% Cr - 4% Mo - Ti) ont montré une bonne résistance à la corrosion localisée, sans toutefois montrer une passivité totale (Tab. 24).
  - \* Le titane est le seul matériau qui n'a présenté aucune corrosion.
- 3 - La couche de produits qui se forme à la surface des aciers subissant la corrosion généralisée est constituée majoritairement de sulfures métalliques. La composition de ces sulfures indique que l'ion métallique provient de la dégradation de l'acier, le soufre étant issu du fluide. Ce sont, par exemple :
  - API K55 : Mackinawite  $[(Fe, Ni)_9 S_8]$ , Pyrrhotite  $(Fe_{1-x} S)$ , etc..
  - Cuproaluminium : Bornite  $(Cu_5 Fe S_4)$ , Chalcopyrite  $(Cu Fe S_2)$ , etc..
  - Monel K500 : Chalcopyrite  $(Cu Fe S_2)$ , Heazlewoodite  $(Ni_3 S_2)$ , etc..

Type	Dénomination	PERTES D'ÉPAISSEUR (µm)				
		Campagnes de MELLERAY			Campagnes de COULOMMIERS	
		9 j.	44 j.	73 j.	24 j.	79 j.
Acier au carbone	API K55	7-13	20-22	34-44	17-21	37-48
Acier faiblement allié	APS 24					28-32
Fontes	Ni-Resist type 1	4	6-8	7	3-8	8-14
	Ni-Resist type D2	4-9	8-11	14	2-3	15-24
Alliage base Cu	Cupro-aluminium	2-5	3-6	4-6	2-5	
Alliage base Ni	MONEL K500	2-3	3	4	1-2	1-2

Tableau 23 - Tableau récapitulatif des valeurs moyennes de perte d'épaisseur enregistrées par les différents matériaux affectés par la corrosion généralisée, lors des tests de corrosion réalisés à Melleray et Coulommiers

Type	Dénomination	A.F.N.O.R.	Test de 73 jours		Test de 79 jours	
			MELLERAY		COULOMMIERS	
			Prof.maxi piqûres (µm)	Prof.maxi crevasses (µm)	Prof.maxi piqûres (µm)	Prof.maxi crevasses (µm)
Ferritiques	180 Mot 290 Mo	Z6 CDT 18-02	150	380	300	330
		Z2 CDT 29-04	60	30	60	140
Austénitiques	316L Sanicro 28	Z2 CND 17-12	50	300	260	80
		Z1 NCDU 31-27	-	200	-	-
Austéno- ferritiques	SAF 22-05 URANUS 35N URANUS 45N URANUS 52N	Z5 CND 21-08	-	50	10	130
		Z5 CN 23-04			450	50
		Z5 CND 22-06			40	60
		Z5 CNDU 26-06			160	80
Martensitiques	SOLEIL A7 SOLEIL D5	Z40 C14			180	20
		Z50 CD15			180	30
Durcissement structural	17-4-Ph	Z6 CNU 17-04			460	5

Tableau 24 - Tableau récapitulatif des profondeurs maximales des piqûres et crevasses observées sur les coupons de différents aciers inoxydables, à l'issue des tests de corrosion réalisés à Melleray (73 jours) et Coulommiers (79 jours). Les valeurs données sont indicatives, sachant que la profondeur d'attaque des corrosions localisées n'est pas forcément fonction de la durée de l'attaque.

- 4 - Dans le cas des matériaux affectés par une corrosion uniforme, on assiste à une stabilisation du taux de corrosion au cours du temps (durée des tests : de 9 à 79 jours). Ceci met en lumière un éventuel rôle protecteur de la couche de produits de corrosion (principalement sulfures) qui se forme à la surface de ces matériaux. Cette observation, faite à l'échelle de coupons tests, ne doit cependant pas être transposée directement aux conditions réelles, où la continuité de la couche de dépôts le long d'un tubage par exemple est plus difficile à assurer et où les conditions hydrodynamiques sont différentes (vitesse d'écoulement beaucoup plus importante que dans le pilote de corrosion).

Ceci est clairement démontré par les valeurs différentes de vitesse de corrosion obtenues sur des coupons d'acier API K55 placés dans les réacteurs du pilote de corrosion (150 à 300  $\mu\text{m}/\text{an}$ ) et dans la veine fluide de l'installation de Coulommiers (400  $\mu\text{m}/\text{an}$  environ).

- 5 - L'état de surface des coupons a une incidence sur la vitesse d'attaque dans le cas de la corrosion uniforme (les coupons à surface brute enregistrent des pertes de poids supérieures à celles des coupons à surface polie), mais n'influe visiblement pas sur le développement des corrosions localisées.

Parallèlement aux résultats acquis au cours de cette étude, il convient aussi de faire un certain nombre de remarques concernant le déroulement de ces essais de corrosion.

- 1- Dans la conception du pilote de corrosion, il avait été prévu de placer les coupons métalliques dans deux types de réacteurs : deux réacteurs non filtrés et un réacteur filtré, séparé des premiers par deux filtres de 3  $\mu\text{m}$  et 0,2  $\mu\text{m}$ , destinés à arrêter la flore bactérienne. Le principal intérêt de cette conception était de mettre en évidence le rôle éventuel des bactéries et de la charge en particules du fluide dans le processus de corrosion.

En ce qui concerne les bactéries, leur rôle n'a pu être clairement mis en évidence pour deux raisons :

(1) d'une part, parce que la population bactérienne s'est révélée très faible dans le milieu expérimental d'après les analyses bactériologiques réalisées à Coulommiers (cf. chapitre 5), et donc, probablement sans impact notable sur la corrosion ;

(2) d'autre part, parce qu'on a constaté, au cours du second test de Coulommiers, une détérioration du filtre 0,2  $\mu\text{m}$  destiné à isoler le réacteur III de la flore bactérienne.

Il reste cependant que l'on constate une différence notable entre les deux réacteurs : les coupons placés dans le réacteur III filtré ont généralement subi une corrosion plus sévère (en terme de perte d'épaisseur pour la corrosion uniforme, et de profondeur d'attaque pour la corrosion localisée) que les coupons placés dans le réacteur I non filtré. La seule différence notable entre les deux réacteurs qui peut être invoquée pour expliquer ceci reste la filtration du fluide à l'entrée du réacteur III, éliminant les particules en suspension (colloïdes, sulfures, hydrocarbures, ...).

Quel rôle peut jouer l'élimination des particules du fluide ? Dans le cas de Coulommiers, on peut émettre l'hypothèse que la filtration des hydrocarbures présents en quantité notable dans le fluide de ce puits géothermique a empêché la formation d'un film "protecteur" d'hydrocarbures à la surface des coupons placés dans le réacteur III, et donc indirectement favorisé le développement de la corrosion. Cette hypothèse mériterait d'être étayée par d'autres observations, notamment en liaison avec le choix des inhibiteurs de corrosion.

- 2 - La technique des tests de corrosion sur coupons permet d'apprécier le comportement de matériaux vis-à-vis de la corrosion dans des conditions aussi proches que possibles de la réalité. Il ne faut toutefois pas perdre de vue que leur validité est limitée : (1) par le nombre restreint et la faible surface des coupons, (2) la durée limitée des essais (79 jours maximum), (3) l'impossibilité de reproduire réellement tous les paramètres d'une exploitation, en particulier les régimes hydrodynamiques, les pressions, les potentiels électriques des différents matériaux.

En conséquence, les résultats présentés ici sont valides d'un point de vue qualitatif, mais ne sont pas forcément représentatifs quantitativement.

- 3 - En raison de difficultés liées à la conservation des tensions appliquées aux éprouvettes mises sous tension (code C), nous n'avons pas pu obtenir d'informations sur la sensibilité des matériaux à la fissuration sous contrainte lors des tests réalisés à Melleray. Les résultats présentés dans ce rapport proviennent uniquement des 2 tests (24 et 79 jours) de Coulommiers.
- 4 - Durant la plupart des tests, des arrêts de circulation du fluide dans le pilote de corrosion sont intervenus, liés à des arrêts de l'exploitation. La température du fluide dans les réacteurs a parfois chuté jusqu'à la température ambiante ; mais en aucun cas, il n'y a eu introduction d'air. Il est difficile d'évaluer l'impact de ces arrêts sur le déroulement des tests. On peut simplement constater que ce type de contrainte intervient également pour les matériaux de l'exploitation.



**4 - ETUDES ELECTROCHIMIQUES SUR SITE  
ET EN LABORATOIRE**



## 4 - ETUDES ELECTROCHIMIQUES SUR SITE ET EN LABORATOIRE

Parallèlement aux tests de corrosion sur coupons métalliques décrits dans le chapitre précédent, il a également été réalisé des études du comportement électrochimique de certains matériaux dans les fluides géothermiques de Melleray et Coulommiers. Deux approches ont été développées ; l'une consistait à effectuer des mesures électrochimiques en laboratoire, en utilisant un fluide reconstitué. Dans l'autre approche, les mesures électrochimiques ont été réalisées directement sur un site géothermique, lors de la deuxième campagne d'essais à Coulommiers.

Ces travaux ont été menés en collaboration avec les laboratoires d'USINOR Chatillon et de l'IFREMER.

### 4.1 - INTRODUCTION

L'utilisation de ces techniques découle de la théorie électrochimique de la corrosion en solution aqueuse. Le mécanisme le plus simple implique une oxydation à l'anode (le métal corrodé en général) et une réduction à la cathode, qui dépend du milieu ( $H^+$ , ou  $O_2$ ,...). La polarisation anodique ou cathodique étudiée en cellule électrochimique donne accès à différents paramètres caractéristiques du milieu et du métal, tels que le courant de corrosion et le potentiel d'équilibre. Les données de polarisation permettent de calculer une vitesse de corrosion, dont la correspondance directe avec la vitesse mesurée par d'autres méthodes telles que les pertes de poids, est un argument très fort en faveur de la théorie électrochimique de la corrosion.

Les fluides de Melleray et Coulommiers, respectivement issus de niveaux aquifères du Trias et du Dogger, présentent des compositions chimiques sensiblement différentes, bien que de minéralisation totale identique (35 g/l). Les compositions sont données dans le tableau 25.

La différence essentielle d'un point de vue mécanisme de corrosion et phénomènes associés (dépôts) est la présence des espèces sulfurées ( $H_2S$ ,  $HS^-$  et  $RSH$ , où R est un radical organique) dans le fluide de Coulommiers, impliquant des conditions a priori plus réductrices. A l'inverse, on constate une quasi-absence de sulfures et une concentration en fer dissous beaucoup plus importante à Melleray. Les teneurs en oxygène sont dans les deux cas négligeables dans le fluide initial, mais peuvent attester de contamination accidentelle par l'air.

Les premiers tests ont été réalisés en laboratoire (Usinor) en 1985 et 1986 avec trois fluides portés à la température de  $73^\circ C$ , identique à celle de l'exploitation géothermique de Melleray :

- une solution désaérée de chlorure de sodium (30 g/l), milieu classiquement utilisé pour la réalisation des courbes de polarisation,
- l'eau de Melleray désaérée sous courant d'azote (ce qui a pour effet d'augmenter le pH au dessus de 7,2),
- l'eau de Melleray saturée en gaz de composition voisine des conditions réelles (Mélange 1, dans le tableau 25). Le pH reste voisin de 6,6.

D'autres travaux ont été réalisés en 1987, en liaison avec les tests de corrosion qui se déroulaient à Coulommiers :

- sur le site même, en utilisant les matériaux et les fluides présents dans les réacteurs,
- en laboratoire, avec un fluide reconstitué (eau de Coulommiers saturée d'un gaz de synthèse - Mélange 2 dans le tableau 25).

**TABLEAU 25:** Composition chimique des gaz géothermiques de Melleray et de Coulommiers, ainsi que des mélanges reconstitués utilisés lors des mesures électrochimiques en laboratoire.

Gaz mole %	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub>	He	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> S
Melleray	29,3	63,1	0,03	0,17	0,031	0,02	6,2	0,019	<0,001
Coulommiers	34,2	26,3	<0,005	0,19	0,002	0,41	34,2	2,26	0,13
Mélange 1	31	61	0	0	0,038	0	8	0	0
Mélange 2	31,9	35,3	0	0	0,024	0	35,3	0	0,049

Les résultats des analyses sont en mg/l et exprimés en mole % pour les gaz.  
GLR=rappart gaz/liquide en m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>

**TABLEAU 26:** Liste des matériaux ayant fait l'objet de tests électrochimiques en laboratoire et sur site.

Désignation	Type	Melleray		Coulommiers		
		1	2	1	2	3
K55	acier doux	X		X		X
APS 24	acier doux					X
Fonte Ni	Ni - Resist	X		X		
Revêtement Ni	Ni - Kanigen	X				
Monel K500	alliage Ni-Cu	X		X		
Cupro-aluminium	alliage Cu-Al					X
AISI 316L	inox 17-2		X			X
180 MoT	inox 18-2	X	X			
290 MoT	inox 29-4		X			X
Uranus 45N	inox 22-6-3	X	X			
Uranus 35N	inox 23-4				X	
Uranus 52N	inox 25-6-3				X	
17-4-Ph	dure. struct.			X		

- 1 : tracé de courbes de polarisation (laboratoire)  
 2 : détermination multiple de potentiels de piqûre (laboratoire)  
 3 : tracé de courbes de polarisation in situ

Le tableau 26 indique les différentes nuances métalliques qui ont fait l'objet d'études électrochimiques (Usinor), leur composition chimique figure dans les tableaux 5A et 5B.

## 4.2 - PRINCIPES ET METHODES

Les courbes de polarisation, ou courbes intensité-potentiel, sont réalisées à l'aide d'un potentiostat. Le montage consiste en trois électrodes (une référence au calomel saturé, une inerte (Pt), et une constituée par une pastille du matériau étudié) immergées dans une cellule thermostatée remplie de la solution souhaitée. On maintient un potentiel arbitraire entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, en faisant circuler un courant de polarisation approprié entre l'électrode auxiliaire et le matériau. Les variations de potentiel imposées régulièrement (par paliers de très faible amplitude, 360 mV/heure) et l'enregistrement associé des intensités de courant nécessaires permettent de tracer les courbes de polarisation (cathodique ou anodique). Un schéma complet du montage utilisé figure en annexe [12]. Dans la pratique, on raisonne sur des densités de courant (intensité/surface, ce qui n'est strictement équivalent que si les sites anodiques et cathodiques sont en nombre égal) et l'on travaille avec des densités de courant suffisamment élevées pour que les réactions inverses (cathodiques ou anodiques) soient négligeables. Les diagrammes renseignent sur l'état actif ou passif du métal dans le milieu d'étude, et fournissent des résultats quantitatifs tels que le courant de corrosion et le potentiel d'équilibre (qui correspond à un courant de polarisation nul et donne des indications relatives aux couplages galvaniques entre matériaux).

Les potentiels de piqûration (ici essentiellement pour les matériaux susceptibles de se passiver) sont déterminés avec un montage électrochimique équivalent mais avec 12 échantillons de la même nuance simultanément. Le balayage de potentiel est de 560 mV/heure. Lorsque pour l'une des pastilles, la densité de courant atteint 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , valeur fixée arbitrairement, la voie de mesure correspondante est court-circuitée. Le détecteur mémorise l'une après l'autre les valeurs de potentiel associées à chaque nouvelle piqûration d'un échantillon.

Toutes les pastilles (0,95  $\text{cm}^2$ ) ont été polies mécaniquement et progressivement au carbure de silicium puis à l'alumine jusqu'à 1 $\mu$ .

D'autre part, pendant toute la durée des tests de corrosion à Coulommières, un dispositif devait permettre l'enregistrement journalier des potentiels d'équilibres in situ des différents matériaux. Des problèmes de connexion et de bonne tenue des électrode de référence ont malheureusement compromis cette partie de l'étude [ 13 ].

## 4.3 - RESULTATS

### 4.3.1 - Influence de la composition chimique :

Les tracés de courbes de polarisation anodique réalisées en milieu NaCl, eau de Melleray + N<sub>2</sub> et eau de Melleray + Mélange gazeux 1 ont été superposées pour quelques échantillons.

Dans ces trois milieux, l'acier au carbone API K55, le revêtement de nickel chimique Kanigen et la fonte au nickel présentent des comportements similaires, sans passivation : ils sont d'autant plus actifs (dissolution) que les potentiels sont élevés (figure 26). Les potentiels d'équilibre varient significativement lorsqu'on passe de la solution NaCl au fluide de Melleray, avec ou sans son gaz (de -450 à -610 mV/ECS pour le revêtement nickel).

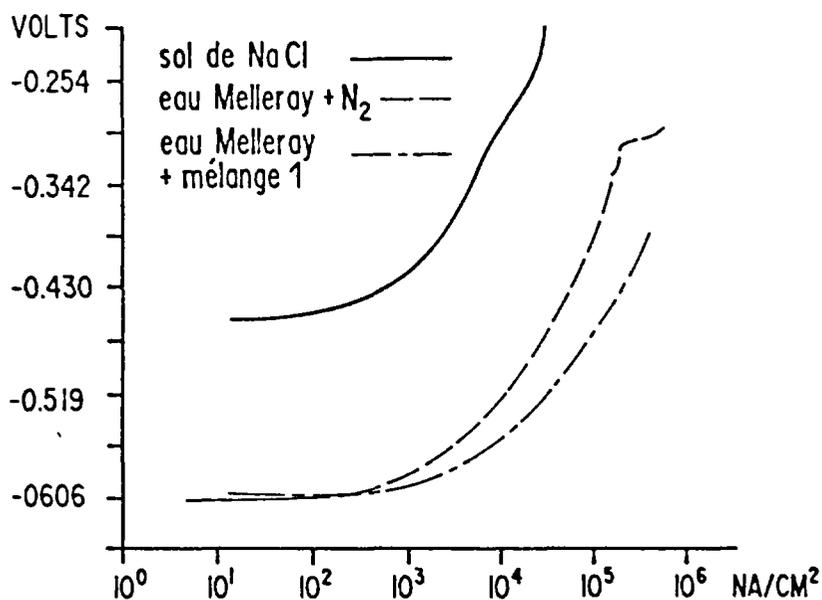


Figure 26 - Courbes de polarisation anodique d'un coupon revêtu de Nickel chimique selon le procédé Kanigen, montrant l'influence de la composition chimique du milieu

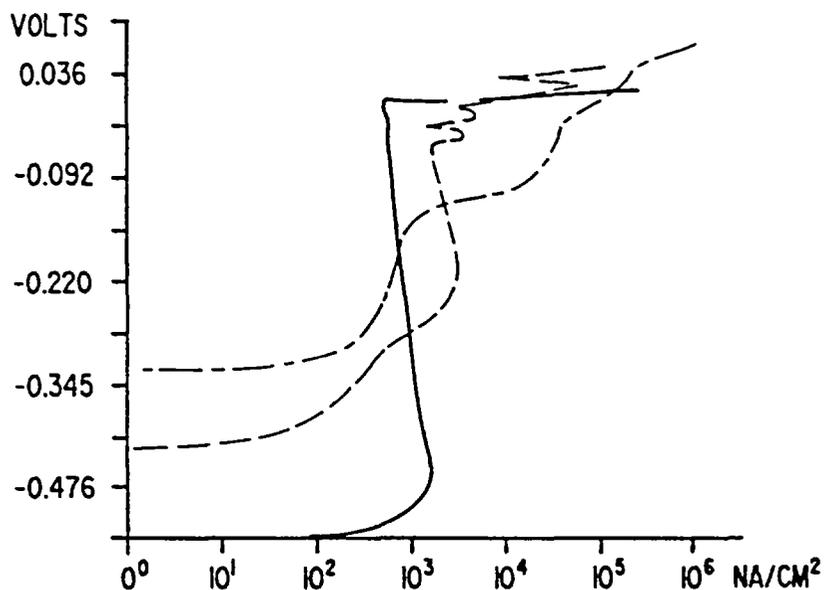


Figure 27 - Courbes de polarisation anodique de l'acier austénitique AISI 316L (même légende que fig. 26)

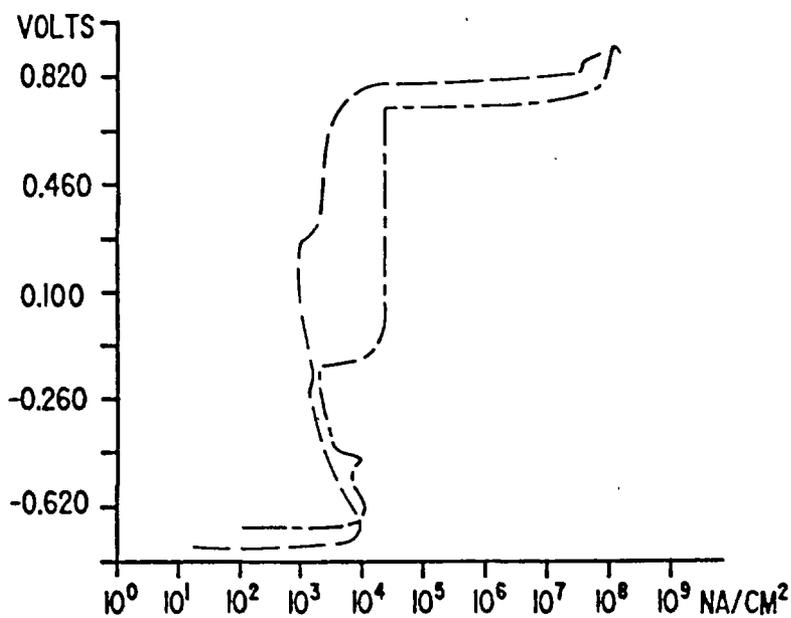


Figure 28 - Courbes de polarisation anodique de l'acier ferritique 180 MoT (inox 18-2) (même légende que fig. 26)

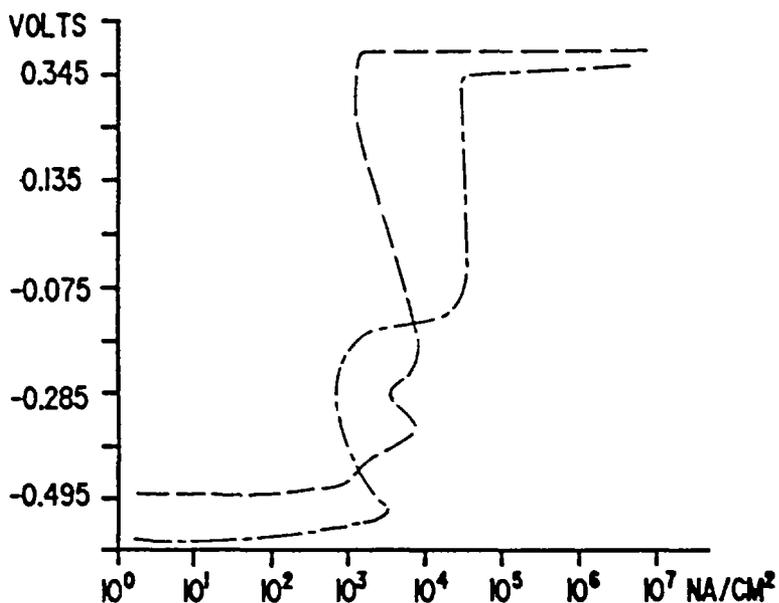


Figure 29 - Courbes de polarisation anodique de l'acier austéno-ferritique URANUS 45N (inox 22-6-3) (même légende que fig. 26)

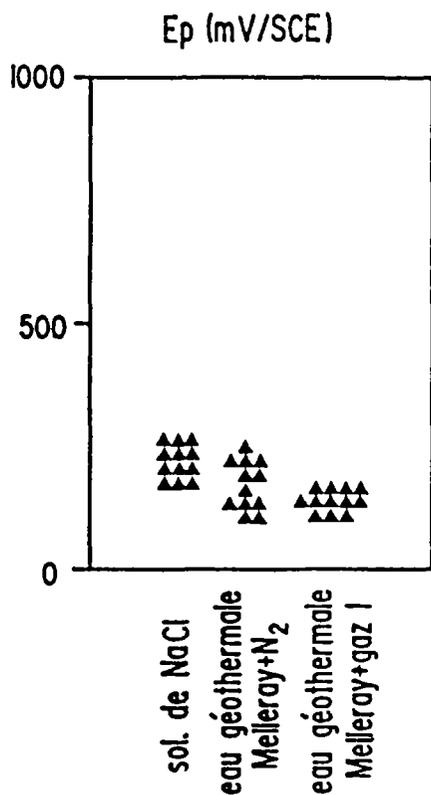


Figure 30 - Potentiels de piqûre de l'acier austénitique AISI 316L obtenus dans des milieux de composition chimique variable

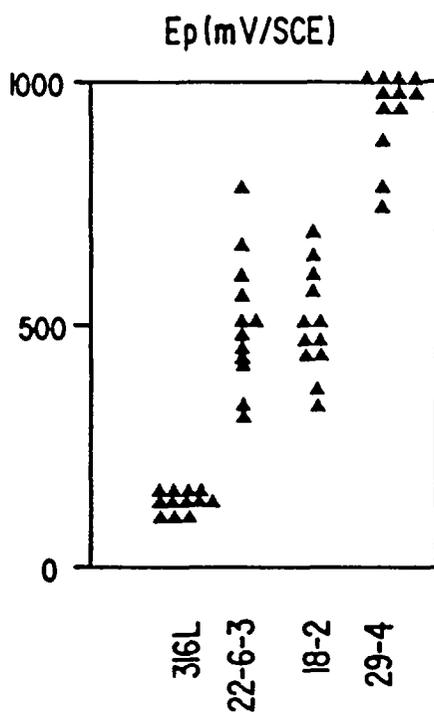


Figure 31 - Comparaison des potentiels de piquuration obtenus pour différents types d'aciers inoxydables, dans l'eau géothermale de Melleray reconstituée (eau + mélange I)

AISI 316 L  
 SAF 22-05 (inox 22-6-3)  
 180 MoT (inox 18-2)  
 290 Mo (inox 29-4)

Les aciers inoxydables, le titane et l'alliage à base de nickel ont dans les trois milieux, des courbes représentatives d'un domaine de passivité indiquant une résistance à la corrosion uniforme (figures 27 à 29). Le potentiel de corrosion libre est nettement déplacé pour la nuance 316L vers des valeurs moins négatives, lorsque la composition du milieu d'études est de plus en plus complexe (figure 27). La zone passive dans le même temps est restreinte, ce qui est observé également sur les figures 28 et 29. La reprise de l'activité est observée par une augmentation brusque de l'intensité vers  $-140\text{mV/ECS}$  (puis de nouveau une zone de passivité) pour le titane et les inox 290 Mo, URANUS 45N, 180 MoT et 316L. La réaction électrochimique provoquant ce saut d'intensité n'a pas été identifiée. Sur le palier de passivité de l'alliage Cu-Al, apparaît un pic correspondant sans doute à la dissolution sélective de l'un des constituants. Une zone de passivité secondaire, à des potentiels distincts selon les compositions, est observée pour les aciers inoxydables, vite limitée par la piqûration, ce qui est en accord avec les résultats de détection multiple de piqûration. Pour le 316L, le potentiel de piqûre diminue légèrement lorsqu'on passe du milieu simple NaCl au fluide géothermal complexe (figure 30) alors que les aciers 290 Mo et URANUS 45N se piquent à des potentiels plus élevés, indépendamment de la nature du milieu (figure 31). Les valeurs de potentiels sont encore plus élevées pour le titane.

Globalement, pour la plupart des matériaux testés, la différence entre le potentiel d'équilibre et le potentiel de piqûre est plus faible en présence du fluide géothermal que lorsqu'ils sont soumis à la corrosion par NaCl seulement ; ce qui est le signe d'un risque de corrosion par piqûres plus important en environnement géothermal.

#### 4.3.2 - Comparaison entre les eaux géothermales

Les potentiels d'équilibre obtenus pour les nuances non passivables (K55, fonte au nickel) sont respectivement de  $-715$  et  $-555$  mV/SCE et identiques pour les deux fluides géothermaux de Melleray et Coulommiers (figures 32 et 33); donc l'influence des sulfures dissous semble négligeable sur ce point. Pour ces deux matériaux, la densité de courant est plus faible en milieu "Coulommiers" qu'en milieu "Melleray", avec une légère tendance à la passivation pour le K55 en milieu sulfuré (peut être due à un film de sulfures de fer).

Le potentiel d'équilibre de l'alliage base nickel (Monel K 500) s'établit à  $-545$  mV/SCE avec le fluide de Coulommiers, alors qu'il n'est que de  $-500$  mV/SCE au contact de la solution "Melleray". Un pic de dissolution sélective apparaît en présence de sulfures, avant le palier de passivation. Les deux courbes de polarisation ont ensuite la même allure avec un important pic d'activité de  $-280$  à  $-120$  mV/SCE. La passivité est limitée par le phénomène de piqûration à des potentiels plus élevés dans les deux cas (figure 34).

L'acier inoxydable 17-4-PH présente une courbe de polarisation anodique typique d'un matériau passivable au contact des deux fluides géothermaux. Cependant, en présence de sulfures, on n'observe pas de saut d'intensité sur le palier de passivité. Or les compositions chimiques sont extrêmement voisines, excepté pour le fer et les sulfures dissous. (Il est possible que l'augmentation de la densité de courant corresponde dans le cas de Melleray à l'oxydation du fer II, abondant dans le fluide, au voisinage de l'électrode. En fin de tracé de courbes, on a souvent observé une coloration orangé typique des hydroxydes de fer dans la cellule.

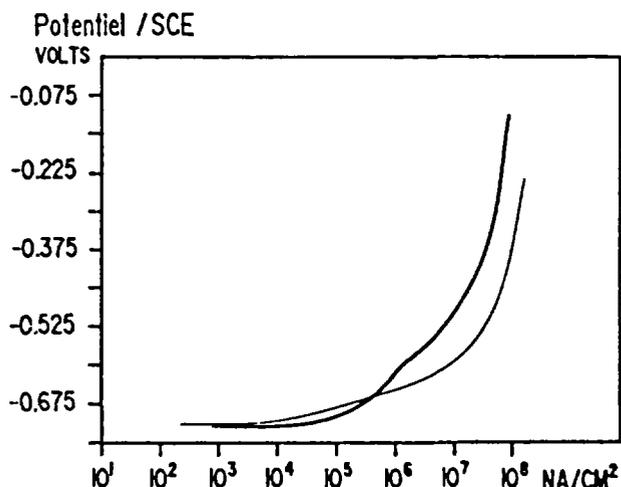


Figure 32 - Courbes de polarisation anodique de l'acier doux API K55

trait épais : Coulommiers (C)  
 trait fin : Melleray (M)

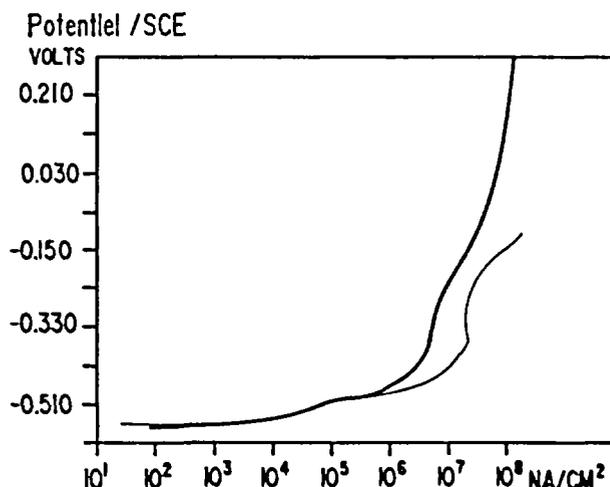


Figure 33 - Courbes de polarisation anodique de la Fonte Ni-Resist type 1

(même légende que fig. 32)

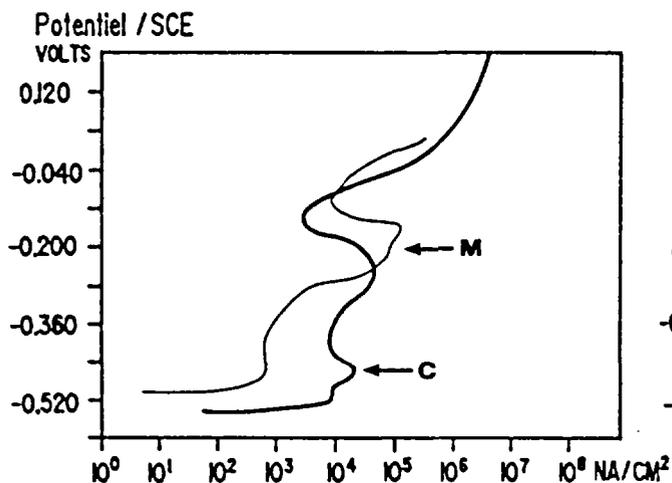


Figure 34 - Courbes de polarisation anodique de l'alliage nickel MONEL K500

(même légende que fig. 32)

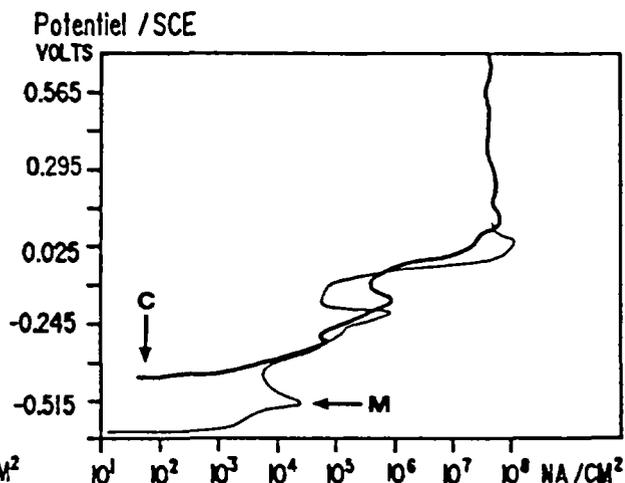


Figure 35 - Courbes de polarisation anodique de l'alliage cuivre Cupro-aluminium

(même légende que fig. 32)

Le potentiel d'équilibre obtenu pour l'alliage base cuivre est de -430 mV/SCE avec l'eau géothermal de Coulommiers et -610 mV/SCE dans le cas du fluide de Melleray, soit une tendance inverse par rapport à ce qui est relevé pour le Monel K500. La zone de passivation est fortement diminuée en présence de sulfures (figure 35).

La présence de sulfures ne semble pas affecter les potentiels de piqûres qui sont, pour les aciers inoxydables, beaucoup plus dépendants de leur composition chimique propre (teneur en chrome, molybdène) que de celle du milieu. La présence de Mo renforce la résistance à la piqûration (potentiels plus élevés).

#### **4.3.3 - Comparaison des données recueillies sur site et en laboratoire**

Le tracé des courbes de polarisation anodique et cathodique sur le site a l'avantage d'éviter le prélèvement, le stockage et la reconstitution du fluide initial, toutes ces étapes contribuant largement à modifier les conditions physico-chimiques d'une solution (oxydation possible, dégazage, refroidissement puis réchauffement...) avant la réalisation des études. Le tableau 27 donne les potentiels d'équilibre obtenus pour quelques matériaux à la fois en laboratoire [12] et dans les conditions réelles à Coulommiers [13].

#### **4.3.4 - Influence de la flore bactérienne**

Le pilote de corrosion installé à Coulommiers comprenait un filtre (0,2 µm) dans le circuit, permettant d'isoler les matériaux placés dans la cuve, des bactéries initialement présentes dans le fluide. On constate sur le tableau 27 que les potentiels d'équilibre s'établissent à des valeurs légèrement plus élevées (sauf dans le cas du Cuproaluminium) que celles correspondantes au milieu non stérile [13]. En milieu filtré, les courbes de polarisation anodique et cathodique réalisées sur les nuances d'acier doux K55 et APS sont caractéristiques de matériaux non passivables (corrosion généralisé). En milieu filtré, le courant de corrosion apparaît légèrement plus faible pour ces deux nuances. L'acier K55 (mais pas APS) présente dans le domaine anodique une série de vagues d'oxydations, non observée en laboratoire et sur le site en milieu non filtré.

Les courbes réalisées sur la nuance de MONEL K500 présentent deux pics d'activité en milieu non filtré et un seul en milieu filtré. Ceci peut correspondre à la formation de couches passivantes sur les surfaces considérées, ou encore à la dissolution de phases constitutives de l'alliage.

Dans le cadre de cette expérimentation et compte tenu de divers problèmes survenus, l'impact biologique sur le comportement électrochimique des matériaux étudiés apparaît faible devant l'incidence des paramètres physico-chimiques du milieu.

**TABLEAU 27:** Potentiels d'équilibre obtenus avec le fluide géothermal de Coulommiers pour différentes nuances métalliques.

	MESURES IN SITU		MESURES EN LABORATOIRE	
	Potentiel d'équilibre (mV)		Potentiel d'équilibre	Potentiel de piqûration
	"non filtré"	"filtré"		
K55	-561	-392	-515	
290Mo	-501	-466		
APS 24	-468	-415		
316L	-378	-350		187
Cu/Al	-389	-419	-273	
fonte Ni			-355	
Monel			-345	

Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Les colonnes "non filtré" et "filtré" se rapportent aux échantillons placés dans les cuves correspondantes du site de Coulommiers.

## **5 - ETUDES BACTERIOLOGIQUES**



## 5 - ETUDES BACTERIOLOGIQUES

### 5.1 - Introduction

Outre la corrosion liée à la nature même du milieu et aux conditions d'hydrodynamisme rencontrées en exploitation, la présence de microorganismes est susceptible d'initier, par divers mécanismes, des phénomènes de dégradation des matériaux. Cette initiation trouve ses origines dans la présence physique de ces microorganismes sur les surfaces considérées (aération différentielle, chélation de métaux, catalyse enzymatique de certaines réactions électrochimiques), mais aussi dans l'activité de ces microorganismes (dépolarisations anodique et cathodique, formation de métabolites organiques et inorganiques corrosifs, etc...)

Le but de ces travaux était de pouvoir procéder à un certain nombre d'analyses biochimiques et microbiologiques destinées à mettre en évidence la présence éventuelle de microorganismes dans le milieu géothermal, pouvant jouer un rôle dans les phénomènes de corrosion [13].

Ces études bactériologiques concernent le site de Coulommiers et ont été effectuées en liaison avec les 2 tests de corrosion qui s'y sont déroulés.

Les échantillonnages réalisés à la fin de chacun de ces 2 tests concernaient à la fois les coupons métalliques corrodés et les fluides géothermaux contenus dans les deux types de réacteurs, filtré et non filtré.

Toutes les analyses bactériologiques et biochimiques effectuées pour cette étude ont été réalisées par les laboratoires de l'IFREMER (centre de Brest) et de l'Université de Bretagne Occidentale.

### 5.2 - Méthodologies des analyses bactériologiques

#### \* Techniques d'échantillonnages

##### \* Bactéries libres

A chaque niveau de prélèvement, deux échantillons ont été collectés simultanément dans des flacons stériles. Un de ces échantillons a été directement fixé au formaldéhyde (concentration finale : 2 %) et l'autre traité frais sur le site de prélèvement.

##### \* Bactéries fixées

Chaque surface métallique a été grattée sur sa totalité à l'aide d'un scalpel de plastique stérile. Les reliquats ont été récupérés dans 10 ml d'eau stérile, agités 60 mn sur vortex et traités de la même manière que les prélèvements liquides.

#### \* Numération de la flore bactérienne totale

Pour chaque échantillon formolé, 5 ml ont été colorés à l'acridine orange (concentration finale : 0,01 %) pendant 2 minutes, puis filtrés sur un filtre Nucléopore (porosité : 0,2  $\mu$ m) préalablement noirci au noir irgalan. Les numérations se font en épifluorescence sur un microscope Olympus BH2, par comptage de 20 champs microscopiques pris au hasard, au grossissement x 1000. Certaines surfaces métalliques ont été directement observées au microscope électronique à balayage (JEOL type JSM35), après déshydratation à l'alcool et métallisation.

### \* Numération des flores bactériennes viables

#### \* Flore hétérotrophe

Le nombre de bactéries hétérotrophes a été déterminé à partir de l'échantillon frais, par étalement sur milieu gélosé 2216 E et à salinité 4 ‰, de 0,1 ml de l'échantillon à la dilution appropriée. Chaque étalement est quadruplé. Respectivement 2 étalements de chaque dilution ont été incubés à 22°C en anaérobiose (microflore hétérotrophe aérobie) et les 2 autres à 55°C en aérobiose dans les jarres anaérobies Merck, gaz H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> (microflore hétérotrophe anaérobie facultative). Les lectures se font respectivement après 8 jours et 21 jours d'incubation.

Les numérations des autres types bactériens se font par la méthode MPN, dans les milieux liquides appropriés.

#### \* Bactéries sulfatoréductrices :

Milieu Abd et Malek [14] modifié par l'addition de 1,5 g/l d'acétate de sodium.

#### \* Bactéries sulfoxydantes autotrophes :

- acidifiantes, par la recherche de *Thiobacillus ferrooxidans* sur le milieu de Mouraret et Baldensperger
- dénitrifiantes, par la recherche de *Thiobacillus denitrificans* sur le milieu de Taylor et al..

Ces milieux sont incubés pendant 3 semaines à 55°C et les lectures effectuées à l'aide des tables de Mc Crady.

### 5.3 - Résultats obtenus après le premier test de Coulommiers (24 jours)

Les analyses biochimiques réalisées sur le site de Coulommiers à l'issue du premier test montrent une colonisation faible de l'ensemble des échantillons.

En milieu filtré (réacteur III), il n'apparaît qu'une faible différence de population selon les nuances métalliques rencontrées.

Les résultats des analyses microbiologiques sont reportés dans le tableau 28. Il apparaît que les densités totales de bactéries libres dans ce milieu varient d'un facteur 10, selon que l'eau soit filtrée ou non, respectivement  $1.65 \times 10^5$  cellules ml<sup>-1</sup> pour l'eau non filtrée et  $2.6 \times 10^4$  cellules ml<sup>-1</sup> après filtration. Le peuplement bactérien retenu par les filtres 0,2 µm est visualisé sur les photos 1 et 2 de la planche 1.

Quelle que soit la nature du support, les densités totales de cellules fixées sont similaires et varient de  $1.8 \times 10^5$  à  $3.7 \times 10^4$  cellules. cm<sup>-2</sup>. Les observations au microscope électronique à balayage de la surface de l'acier 316 L (photos 3 et 4 de la planche 1) permettent de noter que la majorité des bactéries sont des bacilles de tailles diverses. Observées à différents grossissements, ces surfaces apparaissent finement fracturées et couvertes par un léger dépôt organique et/ou inorganique (photos 4, 5 et 6 de la planche 1).

A titre indicatif, le tableau 29 reporte des taux de colonisation bactérienne observés sur des surfaces d'aciers inoxydables dans différents écosystèmes marins. Les densités de bactéries sulfatoréductrices thermophiles sont très faibles et inférieures au seuil de détection choisi (<0.01 cellules cm<sup>-2</sup>)

Prélèvement	Flore totale		Bactéries Sulfatoréductrices
	Epifluorescence	Microscope électronique	
Eau réacteur non filtré (1)	$1.64 \times 10^5$	-	1
Eau réacteur filtré (1)	$2.6 \times 10^4$		1
316 L (eau filtrée) (2)	$1.8 \times 10^5$	$4.1 \times 10^5$	1
Acier doux (eau filtrée)	$4.6 \times 10^4$	-	$10^{-2}$
290 Mo (eau filtrée)	$3.7 \times 10^4$	$4.8 \times 10^5$	$10^{-2}$
290 Mo (eau non filtrée)	$4.27 \times 10^4$	-	-
MONEL (eau non filtrée)	$4.7 \times 10^4$	-	-

**TABLEAU 28:** Densités bactériennes observées dans les fluides et à la surface des coupons métalliques

- (1) nombre de cellules observées dans le fluide par ml.  
(2) nombre de cellules fixées à la surface des matériaux après 2 mois d'immersion (nombre de cellules  $\text{cm}^{-2}$ ).

Sources hydrothermales sous-marines (-2600 m profondeur) pendant 10 jours	Système à circulation d'eau de mer pendant 10 jours	Eau de mer stagnante (-1 m profondeur) pendant 10 jours
$5.7 \times 10^7$	$2.2 \times 10^7$	$1.4 \times 10^5$

**TABLEAU 29:** densités totales de bactéries fixées à la surface d'aciers inoxydables dans différents écosystèmes marins (nombre de cellules par  $\text{cm}^{-2}$ ).

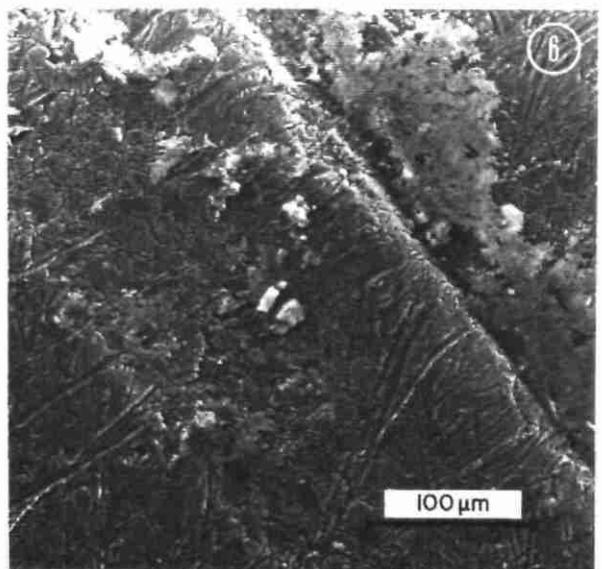
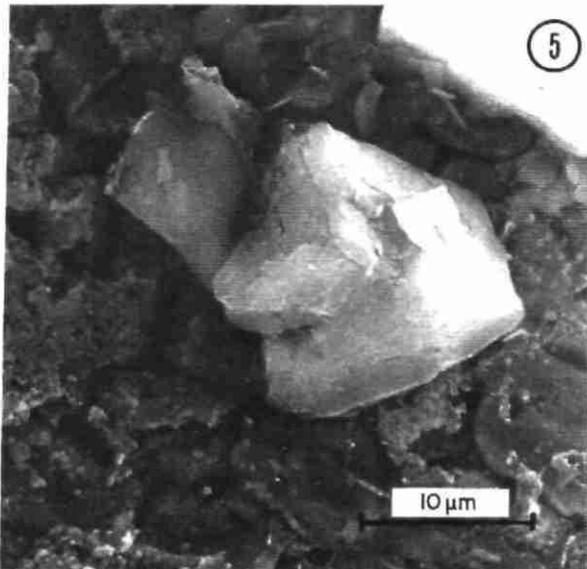
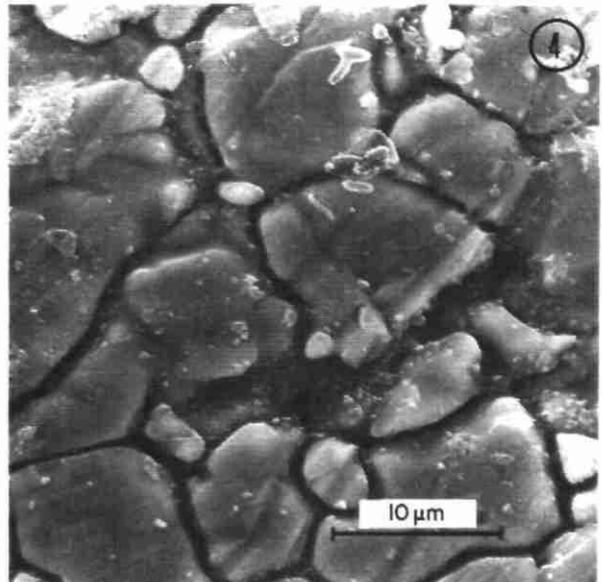
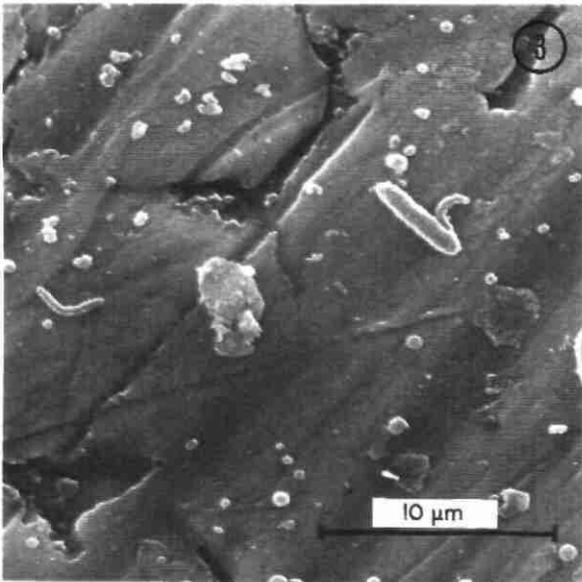
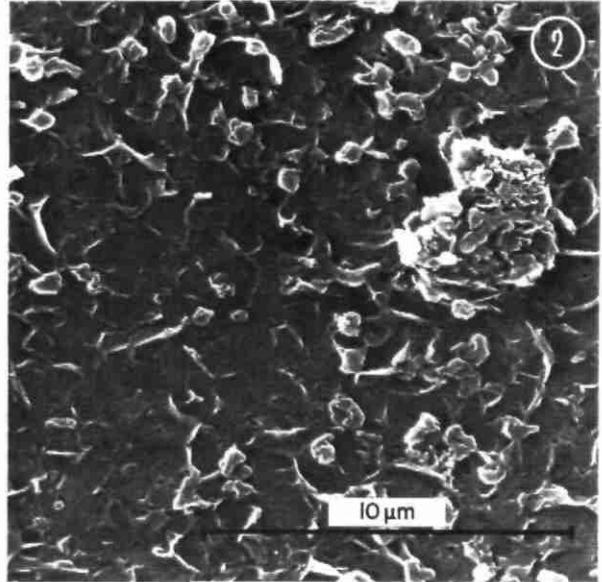
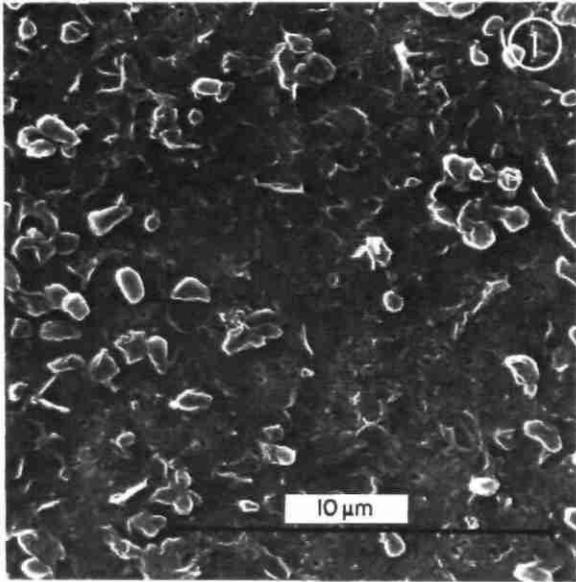


Planche 1 : Photographies au microscope électronique à balayage illustrant la colonisation bactérienne à la surface du filtre 0,2  $\mu$ m et de différents coupons métalliques exposés au fluide géothermique lors du 1er test de corrosion de Coulommiers (durée : 24 jours).

Photo n° 1 : Cellules bactériennes et dépôts particuliers retenus par le filtre 0,2  $\mu$ m.

Photo n° 2 : idem photo n° 1

Photo n° 3 : Bacille à la surface de l'acier inox 316L

Photo n° 4 : Aspect de la surface de l'acier inox 316L, avec bacilles et dépôts particuliers.

Photo n° 5 : Dépôts à la surface de l'acier inox 316L

Photo n° 6 : Aspect des dépôts sur l'acier 316L.

## 5.4 - Résultats obtenus après le second test de Coulommiers (79 jours)

### \* Analyses biochimiques

Les analyses biochimiques ont été réalisées sur un certain nombre de coupons métalliques qui, une fois prélevés des différents réacteurs, ont été immédiatement plongés dans l'azote liquide pour traitements ultérieurs. Ces analyses ont été réalisées dans le but de déterminer la biomasse eubactérienne présente sur les différents supports métalliques, mais aussi dans le but de rechercher d'autres microorganismes, et plus particulièrement les archéobactéries, groupe bactérien comprenant notamment les bactéries méthanogènes.

Les chromatogrammes réalisés sur les échantillons (7 en milieu filtré, 7 en milieu non filtré) illustrent une population eubactérienne relativement faible.

N°	Stérile	N°	Non stérile
14	URANUS 52N	7	URANUS 45N
2	API K55	9	API K55
3	290 Mo	10	290 Mo
4	APS 24	11	APS 24
5	Titane	1	Titane
6	Cupro Alu	13	Cupro Alu
7	AISI 316 L	14	AISI 316 L

Echantillons prélevés pour analyses biochimiques

La distribution d'acides gras dérivés des diacyl-phospholipides montre une forte proportion d'acides saturés par rapport aux acides insaturés, qui ne représentent que 10 % des acides gras totaux. Cette forte proportion d'acides saturés est une réponse des microorganismes aux conditions extérieures, principalement à la température.

Malgré l'apparente faible biomasse eubactérienne présente sur les divers supports, il convient cependant d'observer que les deux nuances d'acier doux API K 55 et APS 24 ainsi que l'alliage de cuivre (cuproaluminium) se différencient assez sensiblement des autres alliages par une colonisation plus importante. Par ailleurs, et principalement sur ces nuances, la population bactérienne apparaît cependant peu diversifiée comme l'illustre la similitude des spectres réalisées simultanément sur un échantillon d'acier doux API K55 et sur une culture mixte isolée de ce même échantillon.

D'autres investigations ont également été menées afin de mieux cerner la structure de la communauté bactérienne présente sur les différents substrats et dans le fluide géothermal. Ainsi, des analyses portant non plus sur les constituants de la membrane cytoplasmique bactérienne, mais sur les constituants de la paroi cellulaire et plus spécifiquement sur les acides gras hydroxylés dérivés d'un constituant principal de cette paroi, les lipopolysaccharides, ont été réalisées. Ces analyses par chromatographie en phase gazeuse et couplage chromatographie-spectrométrie de masse, ont confirmé la faible population de bactéries Gram-négative tant sur les différents substrats que dans le fluide géothermal. Ces chromatogrammes se caractérisent à la fois par la présence d'acides gras hydroxylés iso et antéiso C15 : 0 et C17 : 0, composés que l'on trouve principalement chez les bactéries sulfato-réductrices.

La présence d'archéobactéries, qui se distinguent des eubactéries par certains critères biochimiques, et notamment l'absence de diacylphospholipides dans la membrane cellulaire, a été recherchée. Ces analyses n'ont pas révélé une présence quantitative significative de ce type de microorganismes dans le fluide géothermal ou sur les différents échantillons analysés.

A l'ensemble de ces analyses biochimiques, il conviendra cependant d'ajouter la très grande similitude observée entre certains chromatogrammes effectués sur les échantillons les plus colonisés et la distribution d'acides gras observée sur une culture de bactéries sulfato-réductrices *Desulfotomaculum geothermicum* récemment isolée et purifiée dans certains puits géothermiques [15]. Cette bactérie se caractérise par une distribution d'acides gras de la membrane cytoplasmique tout à fait particulière, avec notamment la présence de composés inhabituels dont la structure complète n'a pas encore été totalement déterminée. Des investigations en ce sens sont actuellement en cours afin de relier, le cas échéant, la présence de ces microorganismes au comportement électrochimique de certains matériaux.

#### \* Analyses chimiques

Les analyses réalisées par chromatographie en phase gazeuse n'ont révélé que la présence en faible quantité d'acides gras volatils, avec comme principaux composés les acides acétique propionique et butyrique.

Par ailleurs, lors de la séparation en différentes classes des lipides extraits des surfaces métalliques analysées, il a été observé la présence en quantité non négligeable de produits peu polaires. Des analyses effectuées sur ces produits ont permis de déterminer qu'il s'agit d'alcanes, mais surtout qu'ils étaient constitués également d'une grande quantité de composés non identifiés. Des analyses plus détaillées ont alors été effectuées sur la fraction aliphatique de ces composés et ont permis de distinguer une fraction alcane C14 à C30, avec comme composé majoritaire le nC17, et une seconde fraction de composés indéterminés en proportion élevée, ne correspondant pas aux alcanes ramifiés couramment rencontrés dans le pétrole.

## 5.5 - Discussions et conclusions

Les densités totales de cellules en suspension dans le fluide géothermal de Coulommiers sont relativement faibles. Les analyses biochimiques révèlent la présence de marqueurs bactériens caractéristiques des eubactéries, mais aussi peu de marqueurs spécifiques caractéristiques de métabolismes attendus, tels ceux impliquant la réduction des sulfates en sulfures par les bactéries sulfato-réductrices. La présence d'un composé non identifié dans les prélèvements de Coulommiers doit, en l'état actuel des analyses, être prise avec beaucoup de prudence, et confirmation devra être apportée ultérieurement sur l'origine de ce composé. Les premiers résultats obtenus sur sa structure le placent cependant plus vers le domaine microeucaryotique que procaryotique. Enfin, la détermination en faible quantité d'acides gras polyinsaturés dans les échantillons considérés indiquent une faible contribution eucaryotique à la biomasse totale.

Sur le site de Coulommiers, la colonisation des échantillons métalliques placés dans le fluide géothermal du puits de Coulommiers apparaît faible et ce, quelque soit la nature des alliages considérés.

Il apparaît difficile, au vu de l'ensemble de ces résultats, d'être très affirmatif sur les mécanismes et cinétiques d'attaque des matériaux placés dans le fluide géothermal. Il est cependant évident qu'aucune différence significative ne peut être faite entre le milieu non filtré et le milieu filtré dit stérile. Ceci pourrait être dû à une détérioration du filtre (0,2 µm) probablement provoquée par une dissolution chimique au cours du second test qui a été constatée après démontage.

Il apparaît également que le facteur biologique ne participe que peu à la corrosion des alliages testés, la microflore bactérienne se montrant faible et peu diversifiée sur ce site de Coulommiers. Les analyses microbiologiques montrent une microflore de bactéries sulfato-réductrices faible et également l'absence de bactéries méthanogènes. Ces résultats sont en grande partie confirmés par les analyses biochimiques qui mettent cependant en avant la présence possible, et à confirmer, d'autres métabolismes dans ce milieu pauvre en matière organique. Ainsi la très grande similitude notée entre l'ensemble des chromatogrammes réalisées à partir des surfaces colonisées et celui correspondant à une culture de bactéries sulfato-réductrices *Desulfotomaculum Géothermicum* mérite que l'on s'y attarde plus longuement.

Par ailleurs, la présence d'une fraction peu pôlaire non identifiée peut avoir pour origine une microflore archéobactérienne. En effet, ces microorganismes se caractérisent par la présence dans leur membrane de lipides particuliers constitués essentiellement de molécules d'alcanes ramifiés ou de groupements phytanol de 20 à 40 carbones. La présence de ces composés peut être indicatrice d'une présence antérieure de ces microorganismes dans le milieu.

Parmi les métabolismes bactériens susceptibles d'intervenir dans les phénomènes de corrosion anaérobie, les bactéries sulfato-réductrices sont généralement reconnues comme étant les plus agressives, même à haute température. Cependant, l'amplitude des phénomènes de dégradation de certains alliages qu'elles entraînent peut être plus liée à leur activité qu'à la densité des cellules présentes. Les densités quasi nulles observées sur les échantillons métalliques, laissent supposer, dans le cas présent, une influence très négligeable au niveau des phénomènes de corrosion.

**6 - ETUDES DES INTERACTIONS ENTRE  
LES FLUIDES DU DOGGER ET LES  
CUVELAGES DE PUIITS**



## 6 - ETUDES DES INTERACTIONS ENTRE LES FLUIDES DU DOGGER ET LES CUVELAGES DE PUIITS

### 6.1 - Agressivité du fluide du Dogger

La principale caractéristique des fluides exploités est leur salinité totale relativement élevée et variable à l'échelle du bassin : entre Fontainebleau (6,5 g/l) et Coulommiers (35 g/l), la minéralisation varie de façon complexe selon les zones géographiques [16]. Sodium et chlorure sont les composants principaux et c'est donc un milieu très conducteur et électrochimiquement très actif, qui est au contact des parois de casings et installations de surface. Le tableau ci dessous donne les intervalles de variations des principales espèces chimiques et de quelques paramètres physico-chimiques (analyses chimiques en mg/l), pour les fluides du Bassin Parisien.

pH	6,1 à 6,55	Température (°C)	47 à 85
Na	1800 à 9900	Cl	3000 à 19900
K	30 à 140	SO4	300 à 1300
Ca	300 à 1700	HCO3	300 à 600
Mg	50 à 350	H2S	0 à 75
Li	0,7 à 3	F	2 à 5
SiO2	30 à 46	B	6 à 18

Le fluide est en principe monophasique dans l'ensemble de la boucle géothermale ; cependant des micro-dégazages peuvent se produire à certains endroits privilégiés (comme au niveau des pompes), ou lors de baisse de pression accidentelle dans le réseau (arrêts, fuites,...). Le gaz est constitué principalement de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. Sont également présents en quantités mineures : H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, He, Ar... Il est à noter que l'oxygène est totalement absent du fluide.

C'est surtout la nature de certains composés ci-dessus qui, plus que leur concentration, détermine le type de corrosion engendré et son ampleur. Les sulfures dissous sont dans notre cas un facteur très important de la corrosion ; de plus, le milieu salé est globalement aggravant pour la progression des réactions de corrosion, car il favorise le transport des ions en solution, donc l'avancement des réactions.

La formation d'une couche de sulfures de fer favorise vraisemblablement la fixation des bactéries sulfato-réductrices dans un environnement protégé, et également l'apparition de conditions physico-chimiques extrêmes comparées à celles du fluide moyen décrit plus haut. Par exemple, le pH est faiblement acide, mais la possibilité de micro-environnements sous dépôts peut conduire localement à un pH très acide. La concentration en ions chlorures, complexant le fer dissous, est sans doute très variable à la surface du matériau à l'échelle microscopique.

A titre d'exemple, le tableau ci dessous montre la répartition à l'équilibre des espèces simples et complexes du fer ferreux en solution, pour deux sites : un puits de la Seine St Denis, à 65°C et H<sub>2</sub>S=30 mg/l, et Coulommiers, à 80°C et H<sub>2</sub>S=1,7 mg/l. Ceci illustre le rôle joué par les sulfures dissous dans la solubilité du fer : en zone "à sulfures forts", 80% du fer (provenant des tubages ou non) est transporté sous forme de complexe sulfuré.

%	Aulnay	Coulommiers
Fe <sup>++</sup>	10%	74%
Fe (HS) <sub>2</sub>	84%	-
Fe (HS) <sup>3-</sup>	3,4%	-
FeHCO <sup>3+</sup>	1,8%	22,5%
FeOH <sup>+</sup>	-	0,27%
FeSO <sub>4</sub>	0,3%	3,2%

## 6.2 - Prédiction de la nature des produits de corrosion

Les propriétés électrochimiques des solutions sont depuis longtemps utilisées dans le domaine de la corrosion, sous forme de diagrammes de Pourbaix ou pE-pH, afin de prévoir quelles phases minérales peuvent être formées au contact des matériaux. Ces diagrammes d'équilibre, regroupés partiellement sous forme de catalogues [ 17 ], sont très utiles si l'on sait estimer le pH et le potentiel d'oxydo-réduction du milieu dans les conditions de la corrosion (température, pression, composition chimique), pour autant que les mécanismes de la corrosion soient assimilables à des réactions d'équilibres.

Dans le cas des fluides du Dogger, le système Fe-H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O est à considérer à priori, car les tubages sont constitués d'acier doux (K55) contenant peu d'autres éléments que le fer. Les sulfures dissous sont l'agent principal de la corrosion mais la composition globale, de par la teneur élevée en Cl<sup>-</sup>, contribue significativement à faciliter les réactions électrochimiques. Enfin les paramètres tels que pH et Eh (potentiel d'oxydo-réduction) résultent d'équilibres complexes entre espèces gazeuses et dissoutes, incluant le système carbonate mais également les couples oxydo-réducteurs présents.

### Estimation des Eh et pH en profondeur

pH et Eh ne peuvent pas être mesurés dans les conditions qui prévalent dans un puits géothermique, à la fois pour des raisons pratiques et théoriques (accès en fond de puits, modification du pH par dégazage en cas de prélèvement en surface, signification théorique discutable des mesures de potentiel).

#### \* pH

Nous disposons de mesures effectuées en tête de puits [18] fournissant le pH du fluide dégazé à pression atmosphérique et température connue. Connaissant d'autre part l'alcalinité totale, la composition de la phase gazeuse séparée, le rapport gaz/eau et la concentration des autres constituants qui participent aux équilibres acido-basiques (H<sub>2</sub>S, SiO<sub>2</sub>), on peut recalculer au moyen d'un programme quel était le pH avant dégazage [19].

Selon les puits en région parisienne, la variation de pH entre les conditions de fond et la surface n'excède pas + 0,3 unités. Ceci est dû au pourcentage relativement moyen de CO<sub>2</sub> dans le gaz séparé (entre 10 et 30 % en volume). Les pH à la base du casing sont compris entre 6,1 et 6,6. Les valeurs supérieures correspondent aux puits de la zone ouest, ainsi que pour les groupes de Fontainebleau et Melun. Les fluides de Meaux-Coulommiers (les plus minéralisés et chauds mais pauvres en sulfures) présentent les pH les plus bas. La combinaison des effets du GLR (gaz liquide ratio) et de la teneur en CO<sub>2</sub>, s'il y a dégazage pendant la remontée, provoque une augmentation de pH plus importante pour les puits de la zone du Val de Marne que pour ceux de la Seine St Denis ou de la zone ouest.

\* Eh

Le potentiel Ept que prend une électrode inerte (platine par exemple) par rapport à une électrode de référence, lorsque celles-ci sont plongées dans une solution, est souvent qualifié, à tort, de potentiel d'oxydo-réduction du milieu. Cette mesure, couramment utilisée est toujours délicate à interpréter et n'a de signification théorique que dans un nombre très limité de cas. Au mieux, cette valeur constitue un potentiel apparent.

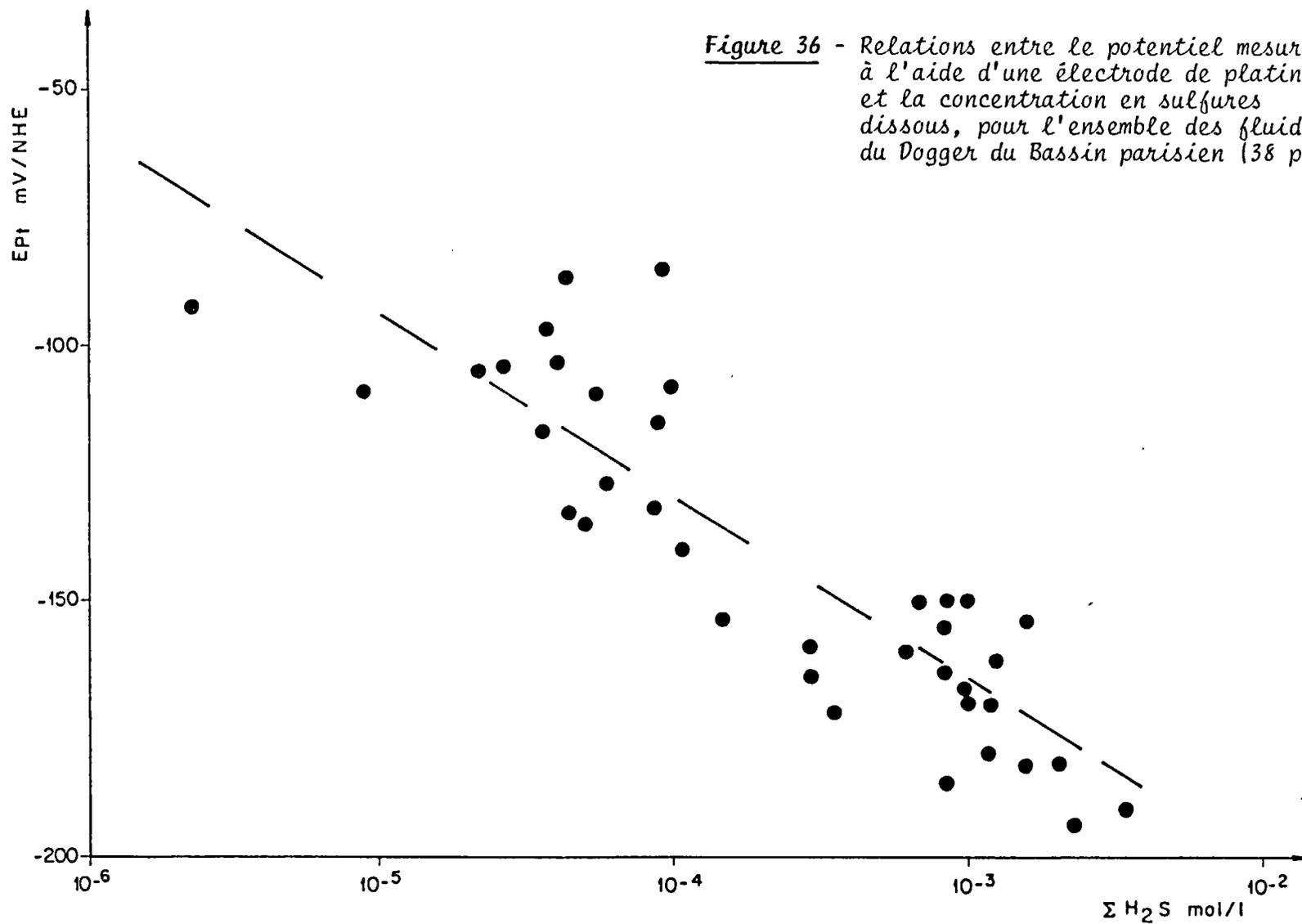
Pour les fluides issus du Dogger, bien que les détails des mécanismes électrochimiques au niveau du platine ne soient pas connus (phénomènes d'adsorption-désorption d'H<sub>2</sub>S ou présence de polysulfures, influence des sulfures organiques), on sait que le potentiel obtenu est directement lié aux sulfures dissous dans l'eau géothermale [18]. Le potentiel Ept est d'autant plus bas que la concentration en sulfures est élevée (figure 36).

Cependant, le résultat de la mesure n'est pas un potentiel d'équilibre et ne peut être utilisé pour prédire la nature des produits formés sur le casing du puits. Une estimation du potentiel redox du fluide a été obtenue de façon indirecte : les éléments tels que carbone, soufre et azote sont présents dans les solutions avec plusieurs degrés d'oxydation sous forme de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>4</sub>, composés dont les concentrations sont déterminées en surface et recalculées dans les conditions de fond. Les potentiels correspondant à l'équilibre théorique des espèces en présence pour les demi-réactions suivantes ont été calculés :

		potentiel mV/NHE
CH <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ CO <sub>2</sub> + 8 H <sup>+</sup> + 8 e <sup>-</sup>	-320 à -260
2 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\rightleftharpoons$ N <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 6 e <sup>-</sup>	-310 à -260
4 H <sub>2</sub> O + HS <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 9H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup>	-250 à -200
1/2 H <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$ H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-400 à -300
2 CH <sub>4</sub>	$\rightleftharpoons$ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 2e <sup>-</sup> + 2 H <sup>+</sup>	-740 à -650
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 5 H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$ CH <sub>2</sub> O + 2 H <sub>2</sub> O	-350

("CH<sub>2</sub>O" représente globalement la matière organique dissoute)

Figure 36 - Relations entre le potentiel mesuré à l'aide d'une électrode de platine, et la concentration en sulfures dissous, pour l'ensemble des fluides du Dogger du Bassin parisien (38 puits)



La minéralogie des niveaux aquifères producteurs est à ce jour insuffisamment connue pour autoriser des calculs précis tenant compte d'éventuels tampons minéraux d'oxydo-réduction.

Les valeurs obtenues pour les couples mettant en jeu l'hydrogène et les sulfures n'ont pas été retenues du fait de leur participation aux phénomènes de corrosion-dépôts qui faussent leur estimation. L'équilibre entre hydrocarbures n'est probablement pas atteint. Les équilibres entre méthane/gaz carbonique et azote/ammoniacal fournissent des valeurs acceptables pour les buts de l'étude, bien corrélées entre elles et indicatrices de conditions d'autant plus réductrices que la température des fluides est basse. Des tendances locales (parallèles aux légères variations de pH) sont observées.

### 6.3 - Estimation du flux de fer apporté dans le fluide par corrosion

Les fluides recueillis en tête de puits présentent des concentrations en fer très variables selon les sites et la période d'échantillonnage, avec des valeurs extrêmes de l'ordre de 0,05 et 10 mg/l. Les variations locales ou régionales résultent de plusieurs phénomènes :

- dans le réservoir carbonaté, les équilibres thermodynamiques roche-eau imposent, du fait de la présence de pyrite et de sulfures dissous, une teneur très faible (inférieure ou égale au ppb) en fer dissous dans les fluides. Cette concentration dépend de la composition chimique globale de la solution et de la température. A plusieurs niveaux aquifères producteurs, correspondent des conditions physico-chimiques différentes, donc un profil vertical complexe pour les concentrations en fer dissous à l'état de traces [20, 21].
- dès la base du casing, la corrosion tend à enrichir le fluide agressif en fer (et accessoirement en Mn, Cr, Mo, Ni) qui proviennent de la dissolution de l'acier doux API K55.
- le dépôt de sulfures de fer (et/ou autres sulfures métalliques) sur les parois des tubages va partiellement compenser au cours de la remontée du fluide l'augmentation de la concentration en fer de la solution géothermale (cf. l'étude bibliographique présentée en annexe de ce rapport, qui confirme la relation intime entre corrosion et dépôts pour une grande variété de matériaux soumis à la corrosion par les composés solubles ou gazeux du soufre).

L'importance relative de ces processus (addition-soustraction de fer dans le fluide) dépend de la contribution respective de chacun des sous-niveaux aquifères sollicités par le pompage, de la salinité du fluide, de sa concentration en sulfures dissous, de la température, du dégazage partiel. Les mesures faites en tête de puits intègrent l'ensemble de ces réactions.

Un modèle très simple permet cependant d'évaluer le flux de fer attribuable à la corrosion seule, pour les puits situés dans la zone à basse teneur en sulfures dissous. Dans ce cas, on fait l'hypothèse raisonnable que les dépôts de sulfures de fer (flux négatif) sont négligeables devant l'apport causé par la corrosion. D'autre part, on assimile la somme des contributions des différents aquifères à un fluide unique, et invariant en composition chimique (pour les composants majeurs et traces) lorsque les conditions hydrodynamiques dues au pompage sont modifiées. Ce dernier point constitue une limite très sérieuse à l'application du modèle.

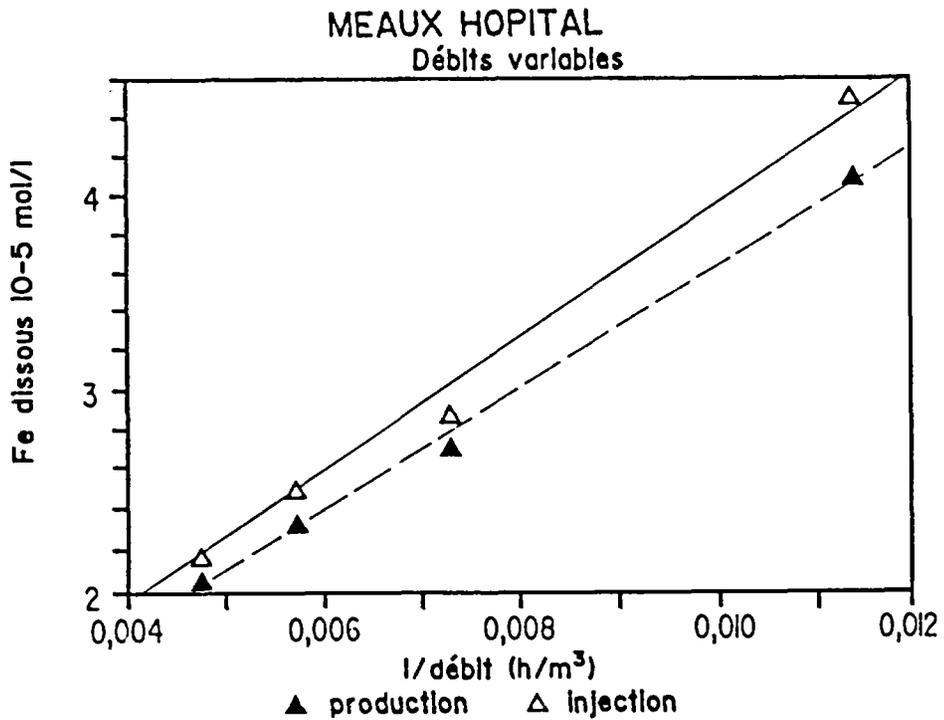


Figure 37 - Variation des concentrations en fer dissous dans le fluide de Meaux-Hopital, à différents débits d'exploitation

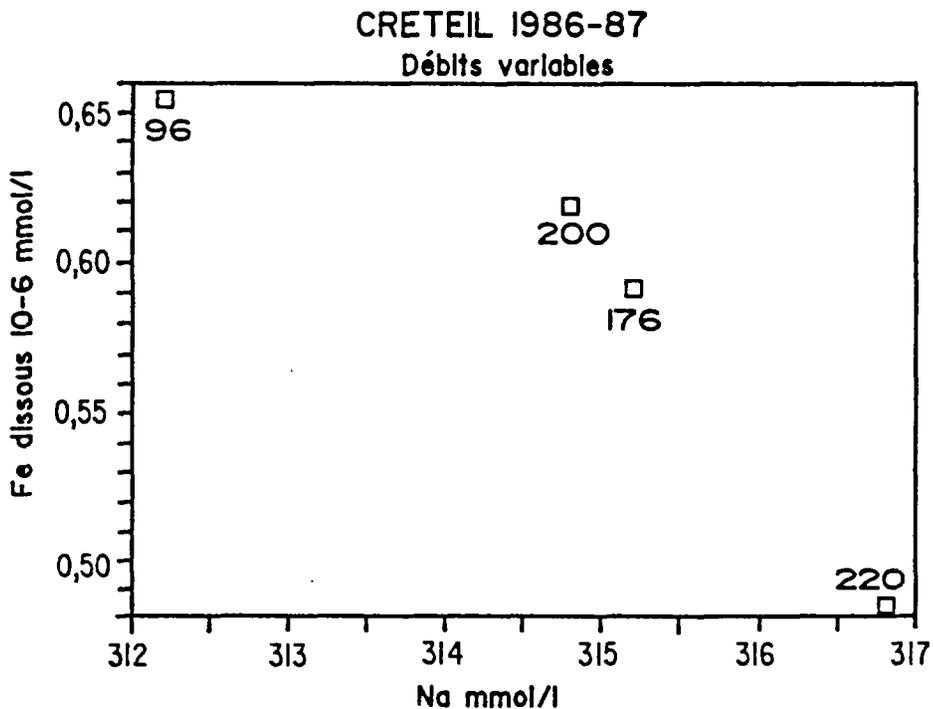


Figure 38 - Relation entre les variations de concentrations en fer dissous et en sodium pour le fluide de Crêteil, les débits d'exploitation étaient stabilisés à 96, 200, 176 et 220 m³/h

La vitesse de corrosion instantanée est supposée constante sur toute la hauteur du tubage. On admet donc implicitement que la cinétique de corrosion est limitée par le transport (et non par la diffusion) des ions  $Fe^{2+}$  par le fluide.

On considère une diminution de l'épaisseur du tubage constante, sur toute sa hauteur. La masse d'acier dissoute peut être exprimée en fonction de sa densité, de la vitesse de corrosion, ainsi que de paramètres qui prennent en compte la géométrie de l'ouvrage (diamètres et hauteurs respectives).

Par suite, le flux de fer est simplement lié au volume d'eau dans lequel il est dissous, et à l'inverse du débit de fluide dans le puits [22].

La concentration en fer  $Fe$  déterminée en tête de puits est :

$$Fe = Fe^{\circ} + \pi * \rho * V_{corr} / Q * \sum_i h_i d_i^2$$

où :  $Fe^{\circ}$  est la concentration en fer du fluide à la base du tubage  
 $V_{corr}$  est la vitesse de corrosion  
 $Q$  est le débit de fluide  
 $d_i$  est diamètre intérieur du casing, sur une hauteur  $h_i$   
 $\rho$  est la densité de l'acier

En faisant varier les débits d'exploitation et en mesurant les concentrations en fer correspondantes (en tête de puits), on obtient donc une relation linéaire entre  $Fe$  et  $1/Q$ , dont l'ordonnée à l'origine est la teneur en fer initiale  $Fe^{\circ}$ . La pente permet d'obtenir la vitesse de corrosion.

Nous présentons ici les résultats pour trois sites.

**A MEAUX HOPITAL** (76,5°C, TDS = 31,8 g/l), une très bonne corrélation lie les points expérimentaux obtenus sur une courte période, avec des paliers de débit constant d'une durée de 3 heures (figure 37). On obtient  $Fe^{\circ} = 0,32$  mg/l ( $0,57 \cdot 10^{-5}$  Mol/l). Les sulfures dissous ont augmenté avec le débit, à l'inverse du fer. Ceci est cohérent avec un équilibre avec la mackinawite. Les variations de chimie n'ont pas été étudiées. Des expériences ultérieures faites par la Compagnie Française de Géothermie en collaboration avec l'IMRG ont permis de vérifier que, lorsque des inhibiteurs de corrosion étaient employés, on obtenait une courbe de pente distincte, correspondant à une diminution de la vitesse de corrosion de 0,2 à 0,1 mm/an [22].

**CRETEIL** (79°C, TDS = 23,5 g/l) constitue un cas très favorable par rapport aux hypothèses du modèle car les sulfures dissous sont en quantité extrêmement faible ( $< 5 \cdot 10^{-6}$  Mol/l). Quatre débits différents, entre mai 1986 et mars 1987, conduisent à estimer la concentration en fer avant corrosion à 0,25 mg/l ( $0,466 \cdot 10^{-6}$  Mol/l). Cependant, on observe parallèlement aux variations en fer une évolution de la chimie des éléments majeurs peu réactifs (figure 38) sans doute due à des niveaux producteurs distincts (4 dans l'ensemble oolithique, 1 dans l'ensemble des "alternances"). Ceci expliquerait de plus que la concentration initiale trouvée par cette méthode est très supérieure à ce qu'indique l'équilibre théorique dans le réservoir entre le fer dissous et la solubilité de la pyrite. Cependant, la vitesse de corrosion mesurée (0,4 mm/an) est en accord avec le modèle géochimique.

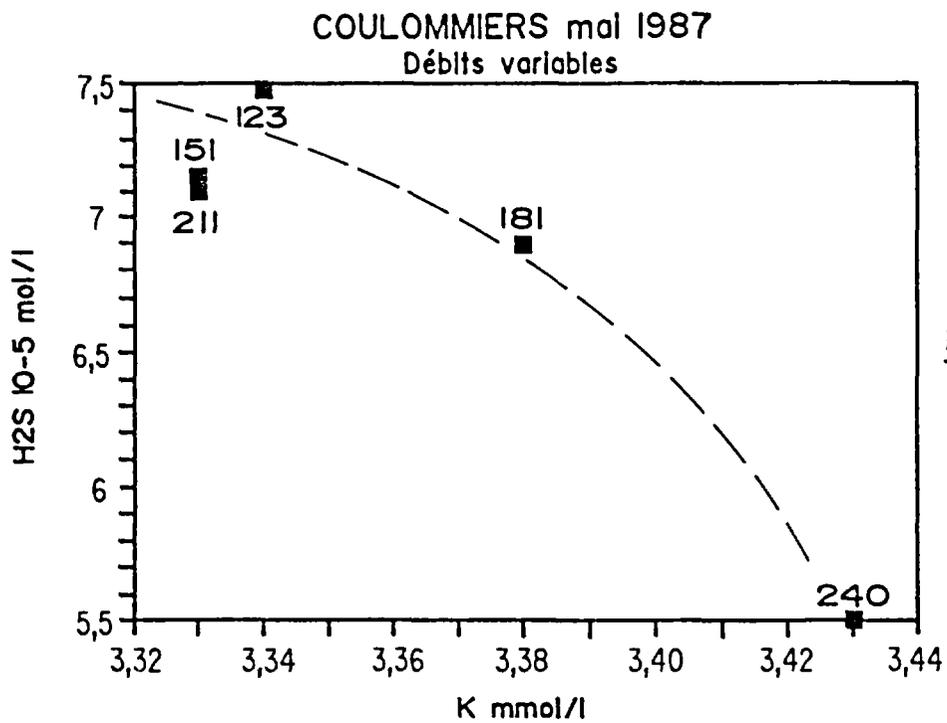


Figure 39

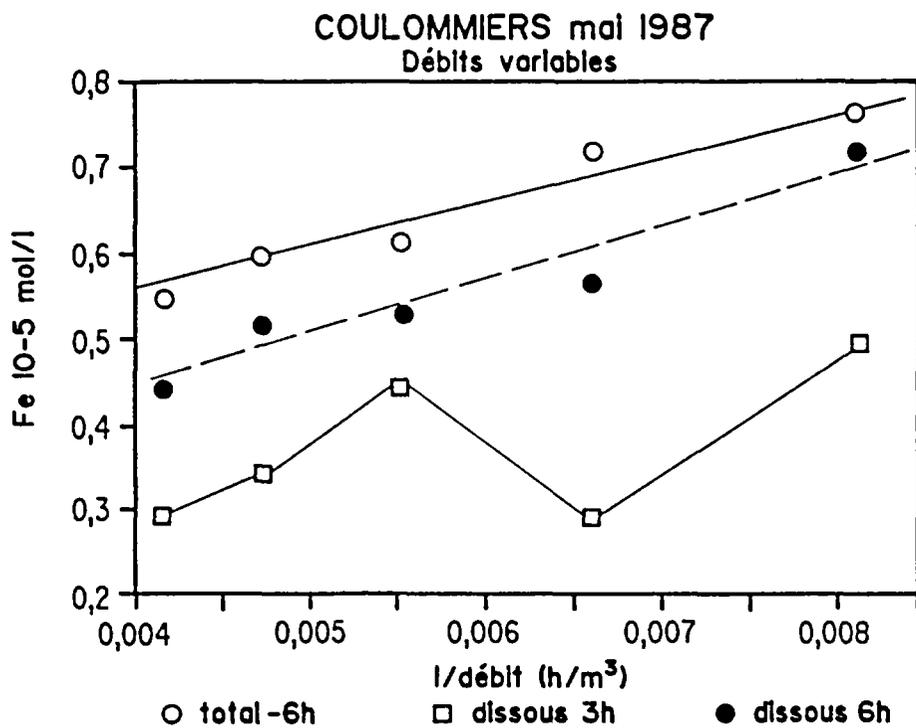


Figure 40

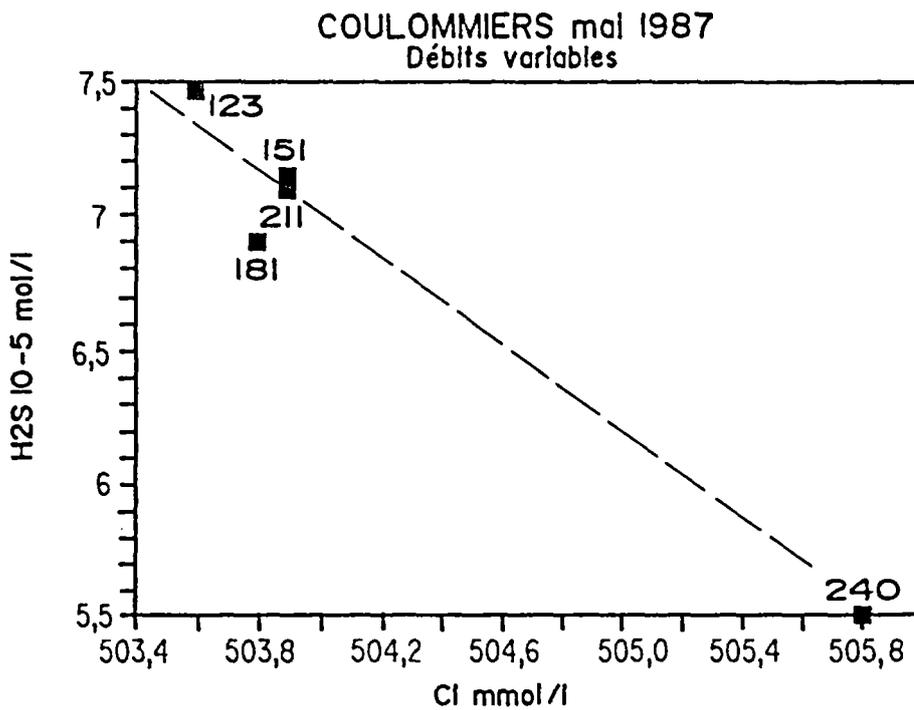


Figure 41

Figure 41 - Les variations de débit (123, 151, 211, 181 et 240 m<sup>3</sup>/h) se traduisent par une relation inverse entre la salinité totale (ou Cl) et les sulfures dissous

Figure 39 - Débits indiqués en m<sup>3</sup>/h. On constate une évolution régulière de la concentration en sulfures et en potassium

Figure 40 - Concentrations en fer en tête de puits de production en fonction de l'inverse du débit d'exploitation imposé.  
Les résultats indiquent que les variations de débit perturbent la composition du fluide, dont la chimie n'est pas stabilisée après 6 heures de palier à débit fixé

A COULOMMIERS (85°C, TDS=35 g/l), on a comparé, pour des débits imposés pendant six heures, les concentrations en fer correspondant à des fractions filtrées à 0,45 µ (Fe dissous), ou non filtrées (Fe dissous + particulaire) [23]. Les figures 39 à 41 illustrent plusieurs faits :

- les analyses effectuées au bout de 3 heures et 6 heures indiquent que l'équilibre hydrodynamique n'est pas encore atteint dans le puits. Pour chaque débit, les teneurs en fer dissous se rapprochent d'autant plus des teneurs en fer total que le prélèvement est fait tardivement par rapport aux changements de débits (figure 40).
- Les concentrations en sulfures diminuent globalement (-25 %) lorsque le débit est augmenté, tout comme le fer. Dans le même temps, on constate une légère diminution des concentrations en Cl<sup>-</sup> et K<sup>+</sup> (figs. 39 et 41). Un mélange de plusieurs fluides issus de niveaux aquifères distincts (3 niveaux ont été repérés dans le calcaire Comblanchien, 3 également dans l'oolithique) pourrait expliquer ces diagrammes, mais compliquent l'interprétation des résultats par rapport au modèle géochimique de corrosion. En prenant en compte les concentrations en fer total ou dissous (après 6 heures), on obtient respectivement des valeurs initiales de Fer de 0,18 mg/l ou 0,09 mg/l.

Enfin, à RIS ORANGIS, on a observé en octobre 1985 une diminution simultanée des sulfures et du fer dissous lorsque les débits de production étaient augmentés. La durée des paliers imposés (2 h) n'était sans doute pas suffisante pour stabiliser l'ensemble chimie et hydrodynamique, expliquant peut être que les résultats ne s'accordent pas au modèle.

Bien que l'application du modèle proposé ne semble pas toujours justifiée, dès lors que les concentrations en sulfures ou en éléments majeurs peu réactifs varient, corrélativement ou non, avec celles du fer, elle fournit un moyen indirect d'évaluer la proportion de fer qui provient de la corrosion. Les valeurs de Fe<sup>o</sup> sont toujours en excès par rapport aux évaluations théoriques, mais fournissent un seuil de concentration au dessus duquel le fer déterminé en surface est probablement dû à la corrosion. En considérant pour un site donné, un débit de production moyen sur un an et la valeur Fe<sup>o</sup> déduite du modèle, on dispose d'un moyen d'évaluer l'épaisseur de métal corrodé.

Les puits actuellement en exploitation pour la géothermie dans le bassin parisien ne permettent pas d'affiner le modèle. En effet, il serait nécessaire de le tester sur des sites pour lesquels la corrosion, ou les contributions des différents niveaux producteurs, et les dépôts de sulfures, agiraient indépendamment. Ajoutons que ce modèle n'a pas été testé sur une installation à forte concentration en sulfures, mais qu'elle permettrait d'étudier le rôle des variations hydrodynamiques dans les phénomènes de corrosion-dépôts.

## **7 - CONCLUSIONS GENERALES**



## 7 - CONCLUSIONS GENERALES

Les différentes approches développées au cours de ce programme d'étude du comportement des matériaux métalliques en environnement géothermal basse enthalpie (Bassin Parisien) ont fourni de nombreux résultats qui confirment des observations déjà faites, mais aussi apportent de nouvelles données sur la nature et l'origine des processus de corrosion observés.

Les tests de corrosion sur éprouvettes placées dans un pilote branché en dérivation de deux installations géothermiques (Melleray - TRIAS - et Coulommiers - DOGGER) ont permis de connaître le comportement de différents matériaux, utilisés actuellement ou susceptibles de l'être comme solution de remplacement. Il apparaît que les fluides géothermiques considérés ici sont particulièrement agressifs vis-à-vis de la plupart des matériaux qui ont été testés. Seul le titane n'a pas présenté de corrosion. On a constaté une corrosion de type généralisée des aciers au carbone et faiblement alliés, des fontes Ni.Resist, des alliages à base cuivre et nickel ; les mesures de perte de poids ont permis d'évaluer les vitesses d'attaque. Les aciers inoxydables sont, quant à eux, affectés par des corrosions de type localisées (piqûres, crevasses, fissures), plus ou moins sévères selon les nuances considérées.

Il faut souligner toutefois l'intérêt des aciers inoxydables "haut de gamme" tel que le 290 Mo (29 % Cr - 4% Mo - Ti) ou le Sanicro 28 (27 % Cr - 31 % Ni - 3,5 % Mo) qui, sans avoir une insensibilité complète à la corrosion localisée (piqûres, crevasses), ont néanmoins beaucoup mieux résisté que les aciers inoxydables courants tel que le 316L.

En ce qui concerne le rôle des bactéries dans la corrosion, qui était un aspect important de ce programme, les analyses bactériologiques et biochimiques effectuées à Coulommiers permettent de conclure au moins sur deux points importants :

1. les densités totales de cellules présentes en suspension dans le fluide des réacteurs ainsi qu'à la surface des éprouvettes sont très faibles : de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5$  cellules/ml dans le fluide, et  $10^4$  à  $10^5$  cellules/cm<sup>2</sup> à la surface des éprouvettes. Ceci laisse supposer une influence négligeable des bactéries au niveau de l'initiation des phénomènes de corrosion ; ce qui est confirmé par la similitude des types de corrosion entre les deux réacteurs, filtré et non filtré.

Il convient toutefois de noter que trois nuances testées (aciers doux API K55 et faiblement allié APS 24, Cuproaluminium), affectées par la corrosion généralisée et possédant une couche de produits de corrosion (sulfures) notable, présentent une colonisation sensiblement plus importante. On peut se demander si ces produits de corrosion constituent simplement un site préférentiel d'accrochage pour les bactéries, ou s'ils résultent vraiment d'une corrosion bactérienne. Le fait que l'on retrouve cette couche de produits de corrosion dans les 2 types de réacteur, filtré et non filtré, plaiderait en faveur de la première hypothèse.

2. D'après les analyses microbiologiques et biochimiques, cette faible population est composée de bactéries sulfato-réductrices, ainsi que d'autres métabolites dont la nature exacte reste à déterminer ; les bactéries méthanogènes sont absentes. Il convient de signaler la très grande similitude observée entre les chromatogrammes d'acides gras effectués à partir des éprouvettes les plus colonisées et ceux d'une souche récemment isolée de bactéries sulfato-réductrices (*desulfotomaculum geothermicum*) sur un autre site géothermique.

La cause principale de la corrosion des matériaux métalliques en environnement géothermal est liée au caractère agressif du fluide, dont la composition chimique est complexe :

- C'est un milieu très réducteur ; les potentiels d'équilibres mesurés sur site et en laboratoire sont particulièrement négatifs.
- La concentration en fer dissous dans le fluide est beaucoup plus élevée que ne le laisserait supposer le milieu d'origine, et est acquise lorsque l'eau géothermale est au contact du cuvelage.
- La salinité est élevée (35 g/l) et le milieu est bon conducteur, favorisant donc les réactions électrochimiques, le transport de matière et la propagation de la corrosion, et les couplages galvaniques.
- La présence de sulfures dissous dans le fluide entraîne la formation d'une couche de dépôts de sulfures métalliques à la surface des matériaux. Ce dépôt n'a pas le rôle protecteur qu'on attribue généralement à une couche de passivation qui stabilise la vitesse d'attaque. Localement, il peut aggraver la corrosion en favorisant l'individualisation de zones confinées propices au développement de la corrosion.

Ceci montre bien que l'on ne peut pas dissocier dépôts et corrosion ; ces deux phénomènes étant directement liés aux caractéristiques chimiques du fluide qui interagit avec les matériaux métalliques. Leur bonne connaissance permet, grâce à l'utilisation de modèles de calculs thermodynamiques de prévoir la nature des produits de corrosion pour l'ensemble des fluides du Dogger. Ces modèles prévoient la précipitation de Mackinawite, Pyrite, Pyrrhotite, etc, phases qui sont effectivement rencontrées dans les installations.

D'autre part, on peut appliquer un modèle simple pour évaluer le flux de fer apporté dans le fluide par la corrosion du cuvelage à partir de mesures effectuées en tête de puits dans les zones Sud Est du Bassin Parisien où la quantité de sulfures dissous dans le fluide est faible (par conséquent les dépôts de sulfures métalliques sont peu importants). On obtient ainsi une estimation indirecte de la vitesse d'attaque des cuvelages, en bon accord avec les mesures directes de la vitesse de corrosion.

Un autre méthode d'évaluation in situ du degré d'attaque des cuvelages consiste à utiliser les diagraphies de corrosion. Plusieurs outils actuellement sur le marché peuvent répondre à ce besoin. Les grandeurs mesurées sont cependant très distinctes (susceptibilité magnétique, interaction des ondes soniques, diamètre interne), et ces outils, bien que présentant de grande sensibilité, sont limités par les conditions d'utilisation (dépôts importants ou non, type de corrosion,...). La réussite de ces diagraphies de corrosion repose sur une bonne adéquation entre l'outil sélectionné et les conditions de mesures. A titre d'exemple, les vitesses de corrosion déduites des pertes d'épaisseurs mesurées par diagraphies de corrosion sont de 390  $\mu\text{m}/\text{an}$  dans le puits de la Courneuve Nord ; ordre de grandeur identique à celui obtenu pour les éprouvettes de l'acier API K55 lors des tests de Melleray et Coulommiers.

A l'issue de ce programme, une réflexion rapide sur les différentes techniques d'étude et de suivi de la corrosion abordées s'impose :

- Les tests de corrosion sur coupons sont utiles pour connaître le comportement de matériaux variés au contact du fluide géothermal d'un point de vue qualitatif, mais ils sont limités d'un point de vue quantitatif par la difficulté de reproduire les conditions réelles d'une exploitation, et la durée limitée des expériences menées qui pose le problème de l'extrapolation à long terme.

- Les mesures électrochimiques dépendent beaucoup des conditions expérimentales, et l'exemple de Coulommiers montre que les résultats acquis sur site sont plus fiables que ceux acquis en laboratoire, essentiellement du fait de l'instabilité du fluide.
- Les estimations indirectes de la vitesse d'attaque des cuvelages d'après la teneur en fer du fluide en tête de puits sont limitées par notre connaissance actuelle de certains phénomènes (distribution de la concentration en fer dans le réservoir, validité du modèle pour des puits situés en zone à dépôts de sulfures importants). Cependant, ces méthodes peuvent constituer un très bon outil de suivi de la corrosion des cuvelages au cours du temps dans des conditions maîtrisées d'application.
- De la même façon, les outils de diagraphies de corrosion correctement sélectionnés en fonction des conditions de mesure peuvent fournir un état des lieux des cuvelages in situ.

En conclusion, l'alternative aux problèmes de corrosion en géothermie doit être recherchée au niveau des deux intervenants : matériau (corrodable) et fluide (corrosif), avec d'une part l'optimisation du choix des matériaux en fonction des impératifs techniques et économiques et, d'autre part, la maîtrise des conditions physico-chimiques du milieu corrosif (utilisation d'inhibiteurs, traitements chimiques, élimination de H<sub>2</sub>S,...).



## REFERENCES

- [1] SAINSON S. et HONEGGER J.L. (1986) - Les diagraphies de corrosion. Proceedings du Workshop CCE DG XII : "Corrosion et entartrage dans les systèmes géothermaux". Orléans, 17/18 nov. 1986, 10pp.
- [2] MENJOZ A. et HONEGGER J.L. (1986) - Méthodologie et rôle des essais hydrodynamiques pour le diagnostic des phénomènes de corrosion - dépôt dans les systèmes géothermiques. Proceedings du Workshop CCE DG XII : "Corrosion et entartrage dans les systèmes géothermaux". Orléans, 17/18 nov. 1986, 9pp.
- [3] SAINSON S. et HONEGGER J.L. (1987) - Diagnostic de colmatage de puits : utilisation des diagraphies soniques. Sevrans (août 1986). Rapport BRGM 87 SGN 682 IRG, 15pp.
- [4] SAINSON S. et HONEGGER J.L. (1987) - Interprétation de la diagraphie électromagnétique ETT.D la Courneuve-Nord (avril 1987). Rapport BRGM 87 SGN IRG, 34pp.
- [5] SAINSON S. et HONEGGER J.L. (1988) - Diagraphie de cuvelages. Expérimentation sur puits tests. Rapport BRGM 88 SGN 032 IRG, 20pp.
- [6] CASPER L.A. et PINCHBACK T.R. (1980) - Geothermal Scaling and Corrosion. Am. Soc. Test. Mat., STP 717, 262pp.
- [7] Journées d'étude sur le comportement des canalisations pour le transport des eaux géothermales, 20-21 mars 1984, Orléans, Exposés et débats. Documents du BRGM, n° 78, 485pp.
- [8] CHARBONNIER J.C., CONFENTE M., JOSSIC T. et LEMOINE M. (1985) - Influence de quelques éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion marine d'aciers faiblement alliés. Communication présentée au 7ème Congrès Européen de Corrosion, 19-21 nov. 1985, Nice. RE 1101 bis IRSID, 11pp.
- [9] BAVAY J.C., BOULET J.M., CASTEL J. et BOURGAIN P. (1987) - The 29Cr - 4 Mo - Ti superferritic stainless steel (UNS S44735) for seawater application. Corrosion/87, Paper n° 350, Nace, Moscone Center/San Fransisco, California, 25pp.
- [10] BAVAY J.C., BOULET J.M. et CASTEL J. (1986) - Laboratory tests showing the high corrosion resistance of new cold rolled duplex stainless steels. Proceedings of the International Conference on Duplex Stainless steels, The Hague, 26-28 oct. 1986, p. 407-415.
- [11] DESESTRET A. et MAYOUD R. (1984) - Les aciers inoxydables austéno-ferritiques. Nouveaux développements fondés sur 50 ans d'expérience. Revue de Métallurgie - CIT, avril 1984, p. 321-333.
- [12] BAVAY J.C., BOULET J.M. et LOMBARD R. (1986) - Apport des méthodes électrochimiques de laboratoire à la prévision du comportement en milieu géothermique des matériaux métalliques. Proceedings du Workshop CCE DG XII : "Corrosion et entartrage dans les systèmes géothermaux". Orléans, 17/18 nov. 1986, 10pp.
- [13] GUEZENNEC J. (1988) - Corrosion en milieu géothermal. Etude expérimentale sur site géothermique. Rapport IFREMER. Direction de l'Ingénierie et de la Technologie. 37pp.

- [14] ABD EL MALEK Y. and RISK S.G. (1958) - Counting of sulfate reducing bacteria in mix bacteria population. Nature, n°182, p.538.
- [15] DAUMAS S. (1987) - Corrosion bactérienne en géothermie basse température. Mécanismes de corrosion par les bactéries sulfato-réductrices. Thèse d'Université, Université de Provence Aix-Marseille I, 118pp.
- [16] CRIAUD A., FOUILLAC C. and BRACH M. (1986) - Chemical evolution of the fluids from the Dogger aquifer. Contractor's meeting and workshop on geochemistry, Antwerp, 5 nov. 1986. CEC report EUR 11362 EW, p. 63-73.
- [17] POURBAIX M., YANG X.Z., ZHANG H.M. et ZHANG Z.C. (1986) - Some oxydation equilibria : towards the setting up of atlases of chemical and electrochemical equilibria in the presence of a gaseous phase. Corrosion Science, 26(11), p. 873-917.
- [18] CRIAUD A., FOUILLAC C. and MARTY B. - Low Enthalpy geothermal fluids from the Paris basin. 2 : oxydation-reduction state and consequences for the prediction of corrosion and sulfide scaling. Submitted to Geothermics.
- [19] HENLEY R.W., TRUESDELL A.M. et BARTON P.B. (1984) - Fluids mineral equilibria in hydrothermal systems. Reviews in Economic Geology, J.Robertson ed., vol.1, 189pp.
- [20] Sulfures et Colmatages de puits basse enthalpie. Bassin Parisien, France. Contrat EN3G - 0033F, rapport final CCE, à paraître.
- [21] CRIAUD A., FOUASSIER P., FOUILLAC C. et BRACH M. (1988) - Natural flow and vertical heterogeneities in a sedimentary geothermal reservoir (Paris Bassin, France) : geochemical investigations. 13 th. Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford (USA), 21-23 janvier 1988.
- [22] OUZOUNIAN G., CASTAGNE S., FOUILLAC C. et CRIAUD A. (1987) - L'origine du fer dans les eaux géothermales exploitées au Dogger (Bassin Parisien). Géothermie Actualités, 4(3), p. 31-34.
- [23] FOUASSIER Ph. (1987) - Variations de composition chimique des fluides de l'aquifère du Dogger de la région parisienne en fonction du temps et du débit. Rapport de stage D.E.A., Université d'Orléans, 57pp.