

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure
et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

PROJET DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR
D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Présenté par: Mlle Ibtissem BOUKAIS

Thème

**Comportement électrochimique de deux
aciers (316L, X70) en milieu marin**

Soutenu le 11/07/2010 devant le jury composé de :

Président:	Mr Drouiche Madani	Maitre de conférences, ENP
Examineur	Mr Demri Boualem	Maitre de Conférences, ENP
Promotrice	Mlle Djemai-Zoghlache Yamina	Maitre assistante, ENP
Co-promoteur	Mr Gana med Amine	Chef de département (CRD)
Invité:	Mme Allaoua Malha	Chef de service (CRD)

Promotion 2010

Remerciements

Je tiens à remercier toute l'équipe du département corrosion du Centre de Recherche et de Développement SONATRACH Boumerdes, pour leur précieuse aide et leur accueil chaleureux.

Je tiens à remercier ma promotrice Melle Y.Djemai-Zoghlache et mon co-promoteur Mr A.Gana pour leurs appuis et conseils au cours de la réalisation de ce mémoire, et l'intérêt qu'ils ont toujours témoigné à l'égard de mon travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et le témoignage de ma profonde gratitude à Madame M. Allaoua pour la généreuse abnégation dont elle a fait preuve, et à Madame S.Zeboudj pour ses conseils et encouragements.

Je souhaite remercier Monsieur M.Drouiche d'avoir accepté de présider le jury. Recevez l'expression de mon profond respect.

J'exprime ma gratitude à Mr B.Demri, qui a accepté d'évaluer ce mémoire.

Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mes parents et mes frères, pour l'aide, la confiance et le soutien dont ils ont fait preuve. J'exprime ma dernière pensée à ma chère AMIRA, qui m'a encouragé et qui a été toujours présente dans les moments difficiles.

Sans oublier bien sûr toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de près ou de loin, tout spécialement je tiens à remercier Leith et Ghiles pour leur aide.

Dédicaces

A ma famille

A mes amis

Abtissem

Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction	1
Première partie : Généralités	
I. La corrosion	2
I.1 Définition	2
I.2 Rappels sur la corrosion aqueuse	2
I.2.1 Définition	2
I.2.2 Les facteurs de la corrosion	2
I.3.1 Morphologie de la corrosion	3
I.3.1.1 Corrosion uniforme	3
I.3.1.2 Corrosion localisée	3
I.3.2 Aspect thermodynamique de la corrosion	4
I.3.2.1 Conditions nécessaire pour la corrosion	4
I.3.2.2 Diagramme potentiel-pH du fer	5
I.3.2.3 Potentiel d'équilibre d'une électrode	7
I.3.2.4 Potentiel de dissolution	7
I.3.2.5 Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps	8
I.4 Définition La corrosion en milieu marin	9
I.4.1 Caractéristique du milieu marin	9
I.4.1.1 Salinité	9
I.4.1.2 Gaz dissous	10
I.4.1.3 pH	10
I.4.1.4 Résistivité	10
I.5 La biocorrosion	10
I.6 Mécanisme de corrosion	11
I.6.1 Mécanisme des réactions électrochimiques	11
I.6.2 Mécanisme de biocorrosion	12
I.7 Moyens de protection contre la corrosion.	13
I.7.1 Protection cathodique	13
I.7.2 Protection par inhibiteurs de corrosion	14
I.7.3 Protection par revêtement	14
II. Les aciers	15
II.1 Les aciers au carbone	15
II.2 Acier inoxydable	16
III. Le biofilm	17
III.1 Définition	17
III.2 Formation du biofilm	17

III.2.1	Formation du biofilm primaire	18
III.2.2	Adhésion des microorganismes	18
III.2.2.1	L'adhérence	18
III.2.2.2	L'adhésion ou fixation irréversible	19
III.3	Condition de développement	20
III.4	Propriétés physicochimique du biofilm	21
III.4.1	Morphologie du biofilm	21
III.4.2	Composition du biofilm	21
III.4.3	Transport de matière dans le biofilm	22
IV.	Les algues	23
IV.1	Définition	23
IV.2	Types d'algues	23
IV.2.1	Les algues rouges	23
IV.2.2	Les algues brunes	24
IV.2.3	Les algues vertes	25
IV.3	Structures	26
IV.3.1	Structure du thalle	26
IV.3.2	Ultra-structure des cellules.	26
IV.4	Classification	28
IV.5	La photosynthèse	29
	Deuxième partie	31
	Chapitre I : Matériels et Méthodes	30
I.1	Caractérisation d'eau de mer	30
I.1.1	Prélèvement	30
I.1.2	Paramètres physicochimiques	30
I.1.3	Paramètres microbiologiques	31
I.2	Etude électrochimique	31
I.2.1.	Description des métaux	32
I.2.2.	Equipement requis	32
I.2.2.1	Les électrodes	34
I.2.2.2	La cellule électrochimique	34
I.2.2.3	Les solutions	35
I.2.2.4	La chaîne électrochimique	36
I.2.3	Déroulement des expérimentations	36
I.2.4	Méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de la biocorrosion	37
I.2.4.1	Mesure du potentiel à l'abandon	38
I.2.4.2	Méthode de polarisation	41
I.2.4.3	Impédance électrochimique	46
I.3	Etude microbiologique	46
I.3.1	Mise en culture des algues	48
I.3.2	Dénombrement des algues	50
I.3.3	mesure de taux de chlorophylle	51
I.3.4	Test de contamination bactérienne	52
I.4	Etude de l'état de surface et du biofilm	52
I.4.1	Observation des aciers par microscopie électronique à balayage (MEB)	53

I.4.2 Détermination de la masse du biofilm formé	54
I.4.3 Observation pas microscope métallographique	55
I.4.4 Détermination de la perte de masse	
Chapitre II : Résultats et discussions	56
II.1 Caractérisation de l'eau de mer	57
II.2 Evolution des paramètres physicochimique et biologique de la solution	57
II.1 Evolution du pH	58
II.2 Evolution de l'oxygène dissous	59
II.3 Evolution de la conductivité	60
II.4 Etude de la croissance des algues	60
II.4.1 Estimation de la masse algale inoculée	60
II.4.2 Dénombrement des algues	61
II.4.3 Taux de chlorophylle	62
II.4.4 Dénombrement bactérien	62
II.3 Etude électrochimique	62
II.3.1 Etude électrochimique de l'acier inoxydable 316L	69
II.3.2 Etude électrochimique de l'acier au carbone X70	75
II.4 Etude de l'état de surface	75
II.4.1 Observation par microscopie électronique a balayage	81
II.4.2 Observation par microscope métallurgique	82
Conclusion générale	83
Références bibliographique	
Résumé	

Liste des tableaux

Première partie	
Tableau 1 : Les principaux facteurs de corrosion	2
Tableau 2 : Les principaux composés dissous pour une eau de mer de salinité 35g/l	10
Deuxième partie	
Chapitre I	
Tableau I.1 : composition chimique de l'acier inoxydable 316L	31
Tableau I.2 : composition chimique de l'acier au carbone X70	31
Tableau I.3 : paramètres des essais électrochimiques	45
Chapitre II	
Tableau II.1 : Paramètres caractérisant l'eau de mer	56
Tableau II.2 : masse totale des algues	60
Tableau II.3 : Densités optique	62
Tableau II.4 : résistance de polarisation par la méthode d'impédance	64
Tableau II.5 : résultats de la résistance de polarisation	67
Tableau II.6 : paramètres caractérisant les courbes de polarisation	67
Tableau II.7 : La résistance de polarisation par la méthode d'impédance	71
Tableau II.8 : La résistance de polarisation	72
Tableau II.9 : Paramètres caractérisant les courbes de polarisation	73
Tableau II.10 : Masse du biofilm exprimée en unité de surface	81
Tableau II.11 : teneurs du fer	82
Tableau II.12 : la perte de masse exprimée en unité de surface	82

Liste des figures

Première partie	
Figure I.1 : corrosion uniforme(1) et localisée (2) d'un métal	3
Figure I.2 : Représentation schématique de quelques types d'attaque localisée	3
Figure I.3 : Représentation schématique d'un processus électrochimique de corrosion	5
Figure I.4 : Diagramme potentiel-pH du Fer (T=25°C)	6
Figure I.5 : Principales formes des courbes potentiel-temps	8
Figure I.6 : Etapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide	12
Figure I.7 : <i>Alexandrium minutum</i>	24
Figure I.8 : <i>Attheya armatus</i>	25
Figure I.9 : <i>Chlorella vulgaris</i>	25
Figure I.10 : Morphologie de quelques espèces d'algues marine	28
Deuxième partie	
Chapitre I	
Figure I.1 : Schéma de l'installation	36
Figure I.2 : le potentiel de corrosion à partir de l'extrapolation des droites de Tafel	40
Figure I.3 : Représentation graphique de l'impédance d'une résistance	42
Figure I.4 : Représentation graphique de l'impédance d'une capacité pure	42
Figure I.5 : Représentation graphique de l'impédance d'un circuit composé, d'une résistance et d'une capacité placées en série	43
Figure I.6 : Représentation graphique de l'impédance d'un circuit composé d'une résistance et une capacité en parallèle	44
Figure I.7 : la cellule électrochimique avec les accessoires de culture des algues dans la solution d'immersion	47
Figure I.8 : Coupe de la cellule de Malassez	
Figure I.9.a : Vue du gravage	49

Figure I.9.b : Détail de la cellule de Malassez	50
Figure I.10 : microscope électronique a balayage	53
Figure I.11 : principe de fonctionnement d'un microscope métallographique	54
Figure I.12 : microscope métallographique	55
Chapitre II	
Figure II.1: Graphe représentant l'évolution du pH des solutions d'immersion, en fonction du temps	57
Figure II.2: Graphe représentant les variations de l'oxygène dissous dans les solutions d'immersion, en fonction du temps	58
Figure II.3: Graphe représentant les variations de la conductivité des solutions d'immersion, en fonction du temps	59
Figure II.4: Graphe représentant les courbes de croissance des algues pour les solutions d'immersion, en fonction du temps	61
Figure II.5 : graphe représentant l'évolution du potentiel de l'acier inoxydable 316L en fonction du temps, dans l'eau de mer en présence des algues, et dans l'eau de mer stérilisée (Blanc).	63
Figure II.6. : représente les courbes d'impédance obtenues pour l'acier 316L immergé dans l'eau de mer en présence des algues en fonction du temps, ainsi que l'essai dans l'eau de mer stérilisée	65
Figure II.7. : Etat de surface de l'acier inoxydable observé par microscope métallographique après dix jours d'immersion	66
Figure II.8 : représente les courbes de polarisation (Tafel) pour l'acier inoxydable 316L	68
Figure II.9 : présente un échantillon d'acier au carbone X70 après dix jours d'immersion	69
Figure II.10 : graphe représentant l'évolution du potentiel a l'abondant de l'acier au carbone en fonction du temps, dans l'eau de mer en présence d'algues et l'eau de mer stérilisée (blanc).	70
Figure II.11 : représente les courbes d'impédance obtenues pour l'acier X70 immergé en présence des algues en fonction du temps, ainsi que l'essai dans l'eau de mer stérilisée	71
Figure II.12 : représente les courbes de polarisation (Tafel) pour l'acier au carbone X70	73
Figure II.13 : échantillons d'aciers 316L et X70 avant immersion	75

Figure II.14 : échantillon d'acier inoxydable après 3 jours d'immersion.	76
Figure II.15 : vue globale de l'échantillon d'acier au carbone après 3 jours d'immersion	76
Figure II.16 : micro-algues adhérant à la surface de l'acier au carbone	77
Figure II.17 : produits de corrosion.	77
Figure II.18 : l'acier inoxydable après 6 jours d'immersion.	78
Figure II.19 : l'acier inoxydable après 10 jours d'immersion.	78
Figure II.20 : l'acier au carbone après 6 jours d'immersion.	79
Figure II.21 : l'acier au carbone après 10 jours d'immersion.	80
Figure II.22 : piqûration sur la surface: de l'acier 316L.	81
Figure II.22 : piqûration sur la surface: de l'acier au carbone.	81

Liste des abréviations

SI : solution d'immersion

COT : carbone organique total (mg/l)

R_p : résistance de polarisation (Ohm)

E_{corr} : potentiel de corrosion libre (V)

*Introduction
générale*

Introduction

La corrosion peut être définie comme une dégradation physique du matériau et de ses propriétés chimiques sous l'influence de divers paramètres de son environnement.

Le milieu marin constitue un environnement particulièrement favorable à la détérioration des matériaux métalliques. L'agressivité de l'eau de mer découle de ses propriétés physico-chimiques, ainsi que l'action des microorganismes vivants (bactéries et micro-algues) contenus dans le milieu.

C'est au cours du XXe siècle qu'il a été démontré que les microorganismes pouvaient jouer un rôle important dans les phénomènes de corrosion. Aujourd'hui l'importance de la lutte contre cette forme de corrosion est prise au sérieux car elle affecte de nombreux domaines, dont l'industrie pétrolière, navale, les installations géothermiques, les réseaux de distribution des eaux... Les dégradations occasionnées par ces organismes vivants compromettent la durée de vie des infrastructures, les enjeux économiques liés à la corrosion justifient les efforts déployés.

La compréhension des mécanismes intervenant dans ce type de corrosion nécessite des connaissances pluridisciplinaires, métallurgie, électrochimie, microbiologie, biochimie, analyse des surfaces... de nombreuses études ont montré l'évolution du comportement des aciers immergés en eau de mer, mais les explications fournies sont souvent des hypothèses et parfois sont différentes d'une étude à une autre.

Le présent travail s'étale sur l'étude du comportement électrochimique de deux aciers, un acier inoxydable 316L, et un acier au carbone de nuance X70. Notre intérêt s'est porté sur la caractérisation de leur comportement en eau de mer, en utilisant plusieurs méthodes électrochimiques telles que le suivi du potentiel à l'abandon, l'impédance, la résistance de polarisation et la polarisation (Tafel).

Ce mémoire se compose de deux parties, la première est un résumé de connaissance en ce domaine, elle rassemble des données sur la corrosion, les aciers, les biofilms et les algues. La deuxième partie comporte deux chapitres, dans un premier lieu, une présentation des matériels et des différentes méthodes utilisées. Ensuite nous avons donné les résultats obtenus et les interprétations qui en découlent.

Première partie

Généralités

I. La corrosion

I.1. Définition

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Il existe trois types de corrosion d'un métal :

- ❖ **Corrosion chimique (sèche)** : corrosion par les gaz à hautes températures.
- ❖ **Corrosion microbienne** : corrosion par l'activité d'organismes vivants.
- ❖ **Corrosion électrochimique (aqueuse)** : corrosion par échange de particules chargées électriquement. [1,2]

I.2. Rappels sur la corrosion aqueuse

I.2.1. Définition

La corrosion aqueuse peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal / électrolyte. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif. Cette oxydation se produit soit par dissolution des matériaux dans le milieu aqueux, soit par la formation d'oxydes, plus au moins complexes, adhérents ou non aux surfaces corrodées. [3]

I.2.2. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux. [3]

Tableau 1 : Les principaux facteurs de corrosion. [3]

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygène • pH du milieu • Température • Pression 	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage • Procédés d'élaboration • Impuretés • Traitement thermique • Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface • Forme des pièces • Emploi d'inhibiteur • Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tensions mécaniques • Modification des revêtements protecteurs.

I.3. Morphologie de la corrosion

I.3.1 Corrosion uniforme

Considérée comme peu dangereuse, La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface du métal, elle se développe à la même vitesse en tous les points de l'interface et elle n'affecte pas les caractéristiques du métal. [2]

I.3.2 Corrosion localisée

C'est une corrosion plus dangereuse car les dégâts qu'elle provoque en profondeur diminuent fortement la résistance du métal. Ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du métal ou du milieu.

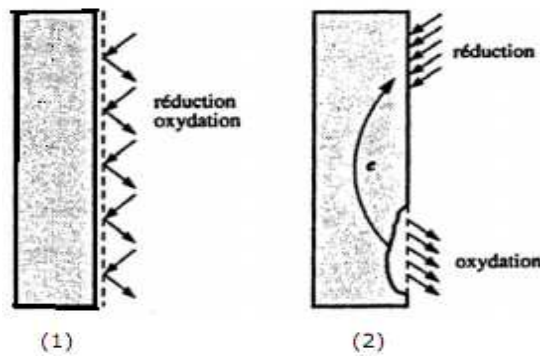


Figure 1 : corrosion uniforme(1) et localisée (2) d'un métal. [2]

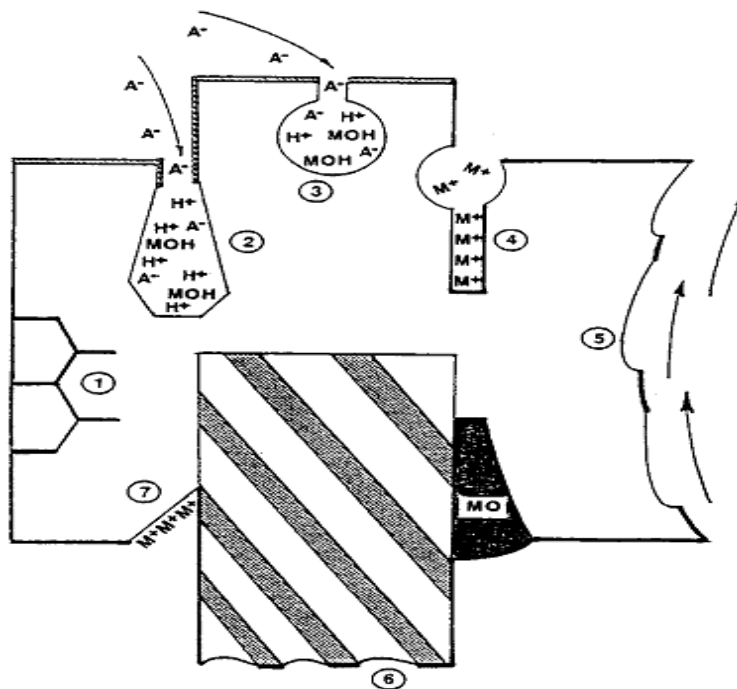


Figure 2 : Représentation schématique de quelques types d'attaque localisée [5]

1 : corrosion inter-granulaire :

La corrosion inter-granulaire est un type d'attaque localisée aux joints des grains d'un métal ou alliage. La pénétration de l'attaque à travers les grains du métal peut être rapide et cause une perte de résistance mécanique

2 : corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûre désigne une attaque locale d'une surface passive elle nécessite la présence d'anions agressifs, et d'un oxydant. Elle se manifeste par la formation de petites cavités.

3: corrosion par effet de crevasse (avec ou sans déformation) :

Elle est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, due à la présence de cavités, de surfaces jointives ou de dépôts discontinus. [6]

4: corrosion sous contrainte :

C'est une fissuration du métal provoquée par l'action conjuguée d'une contrainte externe ou résiduelle et d'un milieu agressif. [5]

5: corrosion par usure mécanique– érosion :

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

6: corrosion sélective:

Elle se produit avec les alliages formés des métaux dont la sensibilité à la corrosion est très différente. Le métal le plus électropositif est corrodé.

7: corrosion par couplage galvanique :

La corrosion galvanique ou bimétallique résulte de l'association électrique de deux métaux d'oxydabilité très différente. Le métal le plus facilement oxydable étant l'anode alors que l'autre est la cathode sur lequel l'oxydant contenu dans le milieu agressif se réduit. [6]

I.3.2 Aspect thermodynamique de la corrosion**I.3.2.1. Conditions nécessaires pour la corrosion**

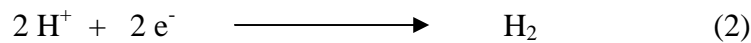
Bien que les formes de corrosion soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux sont au départ de nature électrochimique. Ils résultent d'un ensemble de réactions se produisant à l'interface métal-solution et mettant en jeu des électrons et des espèces chimiques. [4, 6, 7]

Les réactions électrochimiques simplifiées peuvent être décrites de la façon suivante :

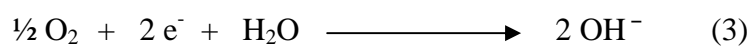
- A l'anode : le fer s'oxyde (ou se corrode) :



- A la cathode : on assiste à un dégagement d'hydrogène :



Ou à la formation d' OH^{-} à partir de l'oxygène dissous :



La demande électronique nécessaire à la réduction des protons ou de l'oxygène dissous est le moteur de la corrosion d'un métal mais ce processus n'est thermodynamiquement possible que si le potentiel red/ox du métal soit inférieur au potentiel red/ox de l'oxydant :

$$E_{\text{Mn}^{+}/\text{M}} < E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} \text{ ou } E_{\text{O}_2/\text{OH}^{-}}$$

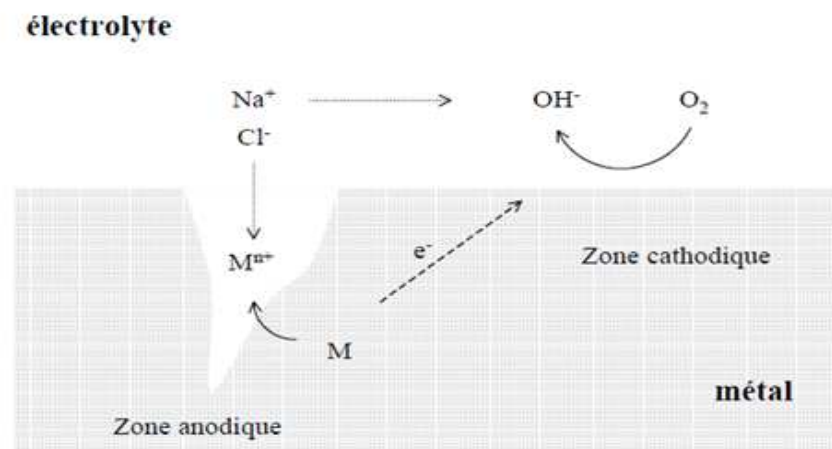


Figure 3 : Représentation schématique d'un processus électrochimique de corrosion [26].

I.3.2.2. Diagramme potentiel-pH du fer

La corrosion métallique se produit lorsque le système métal/solution est déplacé de son équilibre par une polarisation anodique.

Les réactions de corrosion des métaux dépendent à la fois du potentiel métal/solution et du pH, les prévisions sont facilitées par l'examen des diagrammes potentiel-pH développés par le professeur Marcel Pourbaix.

Un diagramme potentiel-pH fait apparaître les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce. La superposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments permet, par une méthode graphique de prévoir les réactions mises en jeu et leur sens d'évolution pour des concentrations initiales fixées des différents produits.

Dans ce type de diagramme, on matérialise par les droites obliques les équilibres faisant intervenir à la fois des protons et des électrons, par les horizontales les équilibres qui ne mettent en jeu que des électrons, et par les verticales, ceux qui ne concernent que les échanges de protons. [8]

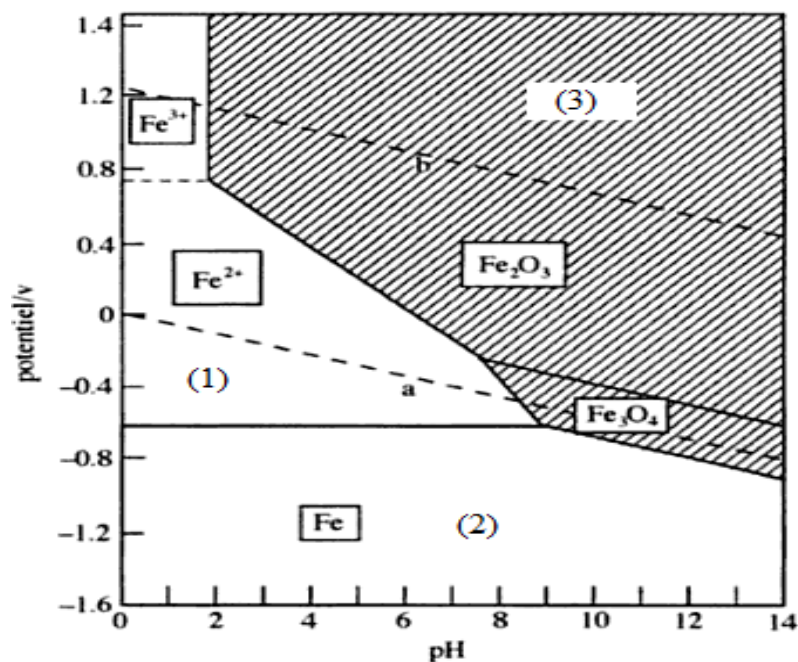


Figure 4 : Diagramme potentiel-pH du Fer (T=25°C). [2]

❖ Exploitation du diagramme:

Le diagramme potentiel-pH d'un élément métallique fait en général apparaître trois domaines:

- (1) : zone de corrosion:** zone où il y a attaque du métal avec formation d'ions (libres ou complexes).

(2): zone d'immunité: c'est la zone de stabilité thermodynamique du métal.

(3): zone de passivation: la surface du métal est recouverte par une couche d'oxydes ou d'hydroxydes.

L'existence de ces trois domaines suggère, d'une façon générale, les actions auxquelles on peut avoir recours pour éliminer ou réduire les phénomènes de corrosion, c'est à dire:

- Se placer vers le domaine d'immunité, par protection cathodique.
- Se placer dans le domaine de passivation, par protection anodique ou par augmentation du pH de la solution (formation de couches passives). [9]

I.3.2.3. Potentiel d'équilibre d'une électrode

Le potentiel d'équilibre ou potentiel réversible d'une électrode représente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre, les deux potentiels étant uniformes. Le potentiel d'une électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car un expérimentateur ne mesure qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile électrochimique. [2]

Thermodynamique permet de le calculer en utilisant la relation de NERNST :

$$E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}}^{n+}$$

E_{eq} (V): potentiel d'équilibre lié à la variation d'enthalpie ΔG correspondant à la réaction $\text{M}^{n+}(\text{aq}) + n e^- \rightarrow \text{M}$ par la relation : $\Delta G = - n F E_{\text{eq}}$

E_0 (V) : potentiel standard du métal. Il correspond au cas où l'activité $a_{\text{M}^{n+}}$ des ions du métal dans la solution est égale à 1.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

n : valence du métal.

F : constante de Faraday.

I.3.2.4. Potentiel de dissolution

Quand un métal est plongé dans une ambiance non neutre, on constate qu'il prend spontanément un potentiel. Ce potentiel mesuré par rapport à une électrode de référence est caractéristique au métal. [4]

A des conditions déterminées de température et de pression, les métaux les plus réactifs sont caractérisés par les potentiels de dissolution les plus anodiques, alors que les plus inertes ont les potentiels les plus élevés.

I.3.2.5. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps

Lorsqu'on mesure le potentiel de corrosion d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas immédiatement une valeur stationnaire. En effet, au moment où le métal est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions du métal si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre. D'autres parts, l'interface métal/solution peut être modifiée par formation d'un produit de corrosion insoluble ou d'un gaz comme l'hydrogène. Les courbes potentiel-temps peuvent présenter différents aspects. [10]

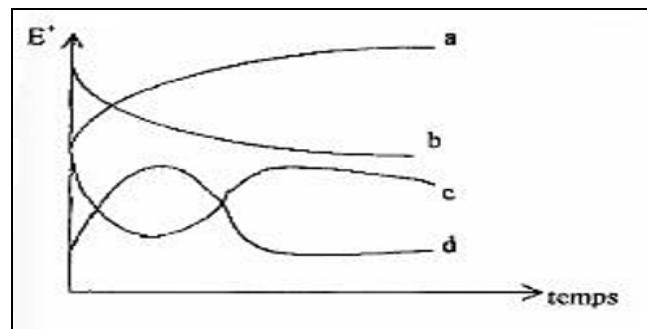


Figure 5 : Principales formes des courbes potentiel-temps. [10]

❖ **Courbe a** : le potentiel devient de plus en plus noble. Il y a passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur.

❖ **Courbe b** : le potentiel devient de moins en moins noble ou plus négatif. Il y a attaque continue du métal.

❖ **Courbe c** : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives. Il y a attaque suivie de passivation.

La passivation ou passivité représente un état des métaux dans lequel leur vitesse de corrosion est notablement ralentie par la présence d'un film passif naturel ou artificiel, par rapport à ce qu'elle serait en l'absence de ce film. Dans la plupart des cas, ce dernier apparaît spontanément par oxydation, parce que l'oxyde formé sur la surface est insoluble et constitue un obstacle qui ralentit les processus ultérieurs.

❖ **Courbe d** : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice. Celle-ci se développe pendant un temps plus ou moins long puis est détruite. Le métal est alors mis à nu.

I.4. La corrosion en milieu marin

La corrosion marine regroupe donc l'ensemble des interactions physico-chimique et mécanique entre les matériaux et un environnement tout à fait spécifique, le milieu marin.

En règle générale le milieu marin est considéré comme un milieu aqueux dynamique contenant des sels dissous, des gaz, des composés organiques, des solides non dissous et des microorganismes vivants. [11,12]

I.4.1 Caractéristique du milieu marin

L'eau de mer est un milieu complexe, agressif vis-à-vis des matériaux qui y sont immergés. L'agressivité du milieu marin peut être définie par l'ensemble des paramètres qui conditionnent l'action de dégradation mécanique, physique, chimique, électrochimique ou biologique.

I.4.1.1. Salinité

C'est la quantité totale (en gramme) de matières solides contenues dans 1 litre d'eau de mer. Elle est de l'ordre de 35g/litre. [13]

Tableau 2 : Les principaux composés dissous pour une eau de mer de salinité 35g/l. [16]

Anions	g/l
Chlore (Cl ⁻)	19.3524
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	2.7123
Bicarbonate (HCO ₃ ⁻)	0.1080
Brome (Br ⁻)	0.0673
Carbonate (CO ₃ ²⁻)	0.0156
Fluor (F ⁻)	0.0013
Hydroxyde (OH ⁻)	0.0002
Cations	g/l
Sodium (Na ⁺)	10.7837
Magnésium (Mg ²⁺)	1.2837
Calcium (Ca ²⁺)	0.4121
Potassium (K ⁺)	0.3991
Strontium (Sr ²⁺)	0.0079
Autre molécules	g/l
Eau (H ₂ O)	965
Acide borique (B(OH) ₃)	0.0198
Tetrahydroxyborate (B(OH) ₄ ⁻)	0.0079
CO ₂	0.0004

I.4.1.2. Gaz dissous

Ce sont les gaz de l'air qui se dissolvent dans l'eau de mer en surface et les gaz produits par l'activité biologique. Cette dernière influe, de manière générale, sur le pH et sur les concentrations en CO₂ et O₂ dissous, via les processus de photosynthèse et de respiration (oxydation biochimique)

Les gaz dissous comprennent principalement : 64% d'azote, 34% d'oxygène, 1,8% de dioxyde de carbone.

I.4.1.3. PH

Le pH est compris entre 7, 8 et 8,3.

4.1.4. Résistivité

De l'ordre de 20 à 30 Ω.cm (électrolyte parfait).

L'eau de mer contient en outre des composés organiques dissous (< 2ppm), des solides en suspension (5mg/l), composés de minéraux colloïdaux d'organismes vivants etc. [13]

I.5. La biocorrosion

La corrosion induite par les microorganismes, le plus souvent appelée « biocorrosion », implique tous les phénomènes de corrosion où les microorganismes agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme (production d'acides, de sulfures...) en jouant un rôle primordial, en accélérant un processus déjà établi, ou en créant les conditions favorables à son établissement [17]. Elle se caractérise par une attaque localisée profonde et très rapide. [19]

De nombreux termes sont employés pour décrire cette corrosion : biodétérioration des matériaux métalliques, biocorrosion, corrosion microbienne, corrosion bactérienne, corrosion biochimique, corrosion influencée ou induite par les microorganismes mais seules corrosion microbienne et corrosion bactérienne sont définies et retenues dans la norme internationale ISO 8044 (1994). [30]

La biocorrosion résulte de la conjonction défavorable de trois facteurs : [31]

- Le milieu aqueux (eau de mer)
- Le matériau (aciers non ou peu alliés, des aciers inoxydables, du cuivre et de ses alliages, de l'aluminium.....)
- Des microorganismes.

Les microorganismes peuvent être considérés comme des catalyseurs d'un phénomène de nature électrochimique, la corrosion, car ils modifient la physicochimie à l'interface matériaux/environnement (PH, concentration en oxygène, concentration chimique, ...)

I.6. Mécanisme de corrosion

I.6.1 Mécanisme des réactions électrochimiques

La corrosion électrochimique est causée par la présence d'hétérogénéités dans le métal ou dans le réactif.

L'interprétation de la corrosion électrochimique, quelle qu'en soit l'origine, fait intervenir l'existence simultanée d'une réaction d'oxydation du métal et d'une réaction de réduction dans la solution.

- a) **Le transport de masse** : par diffusion, par migration ou par convection, en phase homogène (solution électrolytique) ramène l'oxydant vers la surface de l'électrode et évacue les produits (ions hydratés ou complexés) de la surface de l'électrode vers la solution. Les phénomènes de transport de masse influencent donc la concentration des produits et des réactifs à l'interface. Par ailleurs, il faut souligner que le phénomène associé à des réactions chimiques au sein de la solution électrolytique.
- b) **Le transfert de charge** : qui est un processus hétérogène qui se produit à l'interface électrode/électrolyte. Il se déroule en plusieurs étapes élémentaires qui sont en fait réactions de type chimique (sans transfert de charge électrique) et de type électrochimique (avec transfert de charge électrique).
- c) **Les processus d'adsorption ou de désorption** des espèces intermédiaires sur l'électrode qui recouvrent et/ou mettent à nu une partie de surface métallique.

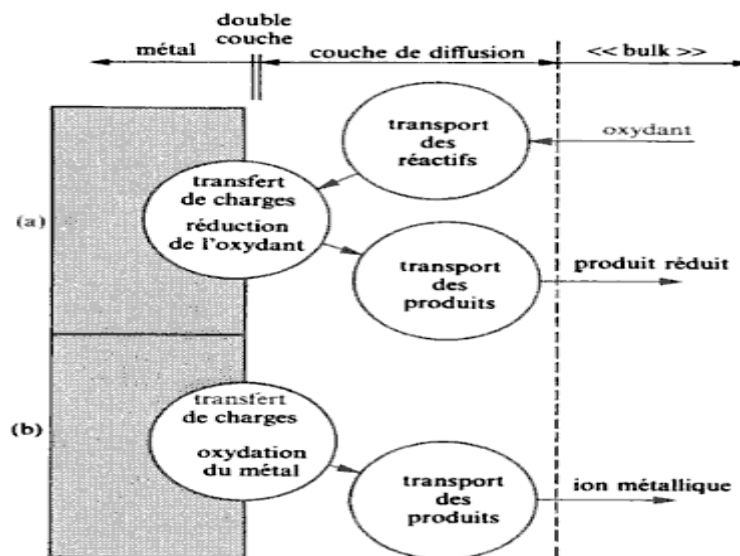


Figure 6 : Etapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.
(a) Réaction partielle cathodique. (b) Réaction partielle anodique. [4]

I.6.2 Mécanisme de biocorrosion

La biocorrosion est la résultante d'interactions complexes. Il est possible d'envisager quatre modes d'actions, le plus souvent complémentaires.

a) Production de substances corrosives

Certains microorganismes ont la propriété de produire des substances corrosives, telles que le gaz carbonique, l'acide sulfurique ou des acides organiques.

b) Dépolarisation cathodique par l'oxydation biologique de l'hydrogène cathodique

À la surface anodique, le fer est mis en solution tandis qu'un film d'hydrogène se forme au niveau de la cathode. Le processus tend vers un équilibre. Grâce à l'intervention de certaines bactéries, l'hydrogène est consommé en fer et à mesure de son apparition pour former des sulfates, permettant ainsi la réaction d'électrolyse de se poursuivre, c'est la dépolarisation cathodique [18].

c) Dépolarisation anodique

Lors de l'oxydation du métal, une quantité des ions ferreux réagit avec les sulfures formés pour donner des sulfures de fer insolubles. Cette réaction d'oxydoréduction provoque une dépolarisation anodique par le déplacement actif de l'équilibre.

d) Formation de couple galvanique

Les ions ferreux produits par la réaction anodique réagissent avec les ions sulfures pour former des sulfures insolubles modifieront la nature de l'électrode, si le dépôt est uniforme, la corrosion ne sera pas très forte, mais si par un moyen mécanique on détruit partiellement la couche de sulfure de fer ou si la formation de ce dépôt se trouve sur des points localisés, on observe alors une corrosion rapide du métal. [32, 33].

I.7. Moyens de protection contre la corrosion

I.7.1 Protection cathodique

La corrosion humide est un phénomène qui a été longuement décrit précédemment. La dissolution d'un métal se fait dans un processus anodique. Si le potentiel d'un objet qui se corrode est amené jusqu'au potentiel réversible de la réaction anodique, alors la dissolution anodique s'interrompt, puisque la vitesse de dissolution est égale à la vitesse de déposition du métal (densité de courant d'échange) à cette valeur du potentiel. Il en résulte une perte de poids nulle. La surface entière de l'objet fournit alors des sites uniquement pour réaction de

corrosion cathodique, c'est-à-dire la réduction de l'oxygène, la réduction de l'ion hydrogène ou les deux ensemble.

Deux méthodes de protection cathodique sont couramment employées en pratique :

- La protection par anode sacrificielle.
- La protection par courant imposé.

L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec la structure à protéger, qui joue alors le rôle de cathode. L'anode sacrificielle doit donc posséder un potentiel réversible inférieur (moins noble) à celui du métal que l'on veut préserver.

Pour protéger l'acier, par exemple, on utilise le magnésium, le zinc et l'aluminium, ainsi que leur alliage.

La protection par courant imposé implique l'utilisation d'un redresseur. Cette méthode offre l'avantage de pouvoir régler la tension (ou le courant) en fonction des besoins. Ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces.

I.7.2. Protection pas inhibiteurs de corrosion

Ce moyen de lutte contre corrosion qui consiste à ajouter au milieu corrosif un produit visant à réduire son agressivité n'est envisageable que lorsque le milieu agressif est confiné (fluide circulant à travers un circuit ou contenu dans un réservoir). Le produit d'addition appelé **inhibiteur**.

Les inhibiteurs sont des produits chimiques (substances organiques et inorganiques), qui par addition au milieu agressif, diminuent la vitesse de corrosion, selon leur mode d'action sur les mécanismes réactionnels, on distingue les inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes.

I.7.3 Protection par revêtement

L'exigence de base qui doit être satisfaite pour n'importe quel revêtement est d'éviter le contact entre le substrat et l'électrolyte. Le revêtement joue le rôle de barrière au passage des électrons.

On distingue deux types de revêtement :

- Revêtement métallique
- Revêtement non métallique, organique.

II. Les aciers

II.1. Les aciers au carbone

Définition :

On définit par aciers au carbone, des aciers de haute qualité élaborés en général au four à arc et calmés au silicium dont la teneur en carbone peut aller de 0,6 à 1,8%, ils peuvent être considérés comme les représentants classiques des aciers fins. [29]

Les aciers au carbone représentent environ 90 % en volume de l'acier utilisé. Leur application est notamment dans la construction.

Les exigences principales aux aciers au carbone sont: résistance mécanique élevée, ductilité/ténacité élevée, et soudabilité.

Composition chimique effective :

En fait, en raison d'une part des additions d'affinage, d'autre part des impuretés contenues dans les matières utilisées, un acier au carbone contient en plus du fer et du carbone, les éléments suivants :

Silicium, Manganèse, Soufre, Phosphore, Cuivre

Et d'autres éléments appelés éléments d'additions, les principaux sont le chrome (Cr), le nickel (Ni), le molybdène (Mo). [34].

La proportion de ces éléments est très variable. Mais elle ne saurait pas atteindre des chiffres élevés sans que l'on sorte du domaine propre des aciers au carbone. Les normes françaises, par exemple, définissent ce domaine par les teneurs limites suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Si} &\leq 1 \% \quad \text{Mn} \leq 1,2 \% \\ \text{S} &\leq 0,10 \% \quad \text{P} \leq 0,12 \% \quad \text{S+P} \leq 0,2 \% \quad \text{Cu} \leq 0,3 \% \end{aligned}$$

Ces normes limitent en outre comme suit les teneurs des autres éléments qui peuvent s'introduire dans les aciers par les riblons :

$$\text{Ni} \leq 0,5 \% ; \text{W, Co, Ti, Al, chacun} \leq 0,3 \% ; \text{Cr} \leq 0,25 \% .$$

II.2. Acier inoxydable

Les aciers inoxydables sont des alliages Fe-Cr et Fe-Ni-Cr contenant éventuellement des éléments d'alliage comme le carbone, l'azote, ou bien métallique tels que le molybdène, le titane... [26]

Le qualificatif "inoxydable" est habituellement attribué lorsque l'alliage présente une concentration minimale d'environ 11 à 12% de chrome. Des phases secondaires de nature inclusionnaire, formées lors de l'élaboration du métal, tels des sulfures, peuvent se retrouver dans les aciers inoxydables. Si l'on se réfère à une classification selon la composition chimique de l'alliage, les désignations d'aciers inoxydables au chrome, d'aciers inoxydables au chrome-nickel ou d'aciers inoxydables au chrome-nickel-molybdène sont employées. Cette classification est cependant un peu restrictive car l'addition d'éléments d'alliage leur confère une large variété de structures et donc de propriétés physiques, mécaniques et chimiques.

Les aciers inoxydables sont plus couramment classés selon leur structure micrographique. Ce type de classification a permis de mettre en évidence quatre grandes familles d'aciers inoxydables : [26]

- *les aciers inoxydables martensitiques* : ces alliages comprennent de 12 à 18% de chrome et des teneurs en carbone pouvant atteindre environ 1%. Ils ont la particularité d'allier des caractéristiques mécaniques à une bonne résistance à la corrosion.

- *les aciers inoxydables ferritiques* : la proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17 % et peut atteindre jusqu'à 24 à 28 %. On parle alors d'aciers ferritiques à haute teneur en chrome ou encore d'aciers superferritiques. Ces derniers présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses en milieux riches en chlorures.

- *les aciers inoxydables austénitiques* : les nuances les plus utilisées sont caractérisées par des teneurs en chrome et en nickel respectivement de 17 à 18 % et 8 à 14 %. L'addition de molybdène (de 2 à 3 %) leur confère une bonne tenue dans les milieux acides et ceux générateurs de piqûres ou de corrosion caverneuse.

- *les aciers inoxydables austéno-ferritiques* : les principales nuances contiennent 22 à 25 % de chrome et 4 à 7 % de nickel. Les incorporations de molybdène (3 ou 4 %) et d'azote (0,1 à 0,3 %) permettent de limiter les corrosions par piqûres et par crevasses. Ces derniers sont également appelés aciers inoxydables duplex car ils présentent une structure biphasée à température ambiante.

III. Le biofilm

III.1. Définition

On parle de biofilms pour désigner le développement de communautés de microorganismes (bactéries, algues, champignons et/ou protozoaires) qui établissent une relation forte d'adhérence à la fois avec le substrat sur lequel ils se développent, mais aussi entre eux par le biais de synthèses de substances polymères qui forment une matrice qui englobe leurs cellules.

III.2. Formation du biofilm

Pour qu'un biofilm se développe, il faut d'abord qu'un microorganisme se fixe sur le substrat. Tous les microorganismes possèdent des moyens de s'accrocher à un substrat, même s'ils sont essentiellement planctoniques. Mais c'est surtout chez les bactéries que ces moyens sont particulièrement efficaces, grâce à des protéines membranaires que l'on appelle adhésines.

La mise en place des biofilms ne résulte pas seulement de l'adhésion des microorganismes sur le substrat, mais également de celle des molécules et macromolécules (protéines, sucres, acides gras, etc.) qui, en encrassant les surfaces vont aider à la constitution des biofilms, par exemple, en les initiant. Diverses explications aident à comprendre les mécanismes d'adhésion de ces salissures sur les substrats, en particulier la théorie de Derjaguin, Landau, Vervey et Over Beek (DLVO) qui met en avant le rôle des charges électriques dans les interactions entre les particules chargées et les macromolécules.

III.2.1. Formation du film primaire

Cette phase initiale concerne l'adsorption des macromolécules organiques (exopolymères, protéines, glycoprotéines, acides humiques...) et / ou de particules inorganiques présentes dans le milieu ou produites par des microorganismes.

Ce phénomène est inévitable et quasi instantané quand un matériau est immergé dans un fluide biologique ou dans milieu liquide comme l'eau de mer naturelle.

Le film primaire ainsi constitué est essentiel, car les propriétés de surface qui le caractérisent, conditionnent l'adhésion ultérieure des microorganismes. [26].

Facteurs influençant l'adsorption des molécules organique

- **La nature du matériau**

L'adsorption de macromolécules organiques peut être influencée par la nature du matériau, sa composition chimique, pH de la surface, hydrophobicité.

- **Influence du milieu**

La concentration en matières organiques dans le milieu peut influencer aussi fortement l'adsorption des macromolécules sur le substrat. Ainsi que le PH, et ceci a cause de l'ionisation des groupements chimique composant les molécules. Cette différence de comportement en fonction du PH correspond à un changement de charge. [39].

III.2.2. Adhésion des microorganismes

L'attachement des microorganismes à la surface des matériaux s'effectue plus favorablement au niveau de dépôts minéraux et organiques. Cette étape peut être considérée comme étape-clé de la formation des biofilms, vu qu'elle traduit l'affinité des microorganismes pour un substrat. Plus cette affinité est grande, plus la formation des biofilms est favorable. Elle peut être divisée en deux étapes principales :

III.2.2.1. L'adhérence

Cette étape correspond à une adsorption réversible des cellules, une fraction des microorganismes présente dans l'eau se dépose au niveau de la surface. Elle ne fait intervenir que des processus physiques (interactions électrostatiques, électrodynamiques), et dépend de la nature du support et de son conditionnement préalable. Les cellules ne sont fixées que de manière réversible au support, elles se détachent facilement sous l'action de contraintes hydrodynamiques imposées par le milieu. [40].

III.2.2.2. L'adhésion ou fixation irréversible

Cette étape est plus lente que la précédente, l'irréversibilité de l'adhésion faisant appel au métabolisme des microorganismes. En effet, la sécrétion d'exopolymères leur permet de consolider leur adhésion au support, en formant une enveloppe. [40].

Facteurs influençant l'adhésion des microorganismes

- **Facteurs liés aux microorganismes**

Chaque famille de micro-organisme possède des propriétés physico-chimiques qui lui sont propres. Toute modification des caractéristiques énergétiques de surface des microorganismes peut entraîner une augmentation ou une diminution de l'adhésion.

L'adaptabilité et la capacité des microorganismes à produire des Exopolymères est également un facteur qui favorise leur adhésion aux supports. La formation de ces Exopolymères est généralement maximale pendant les périodes de stress induit par le contact des cellules avec la surface.

Les propriétés physico-chimiques de la paroi cellulaire (charge, caractère hydrophobe/hydrophile, acide ou basique) dépendent de la composition de la paroi cellulaire et du métabolisme, celles-ci changeant en fonction des conditions du milieu (température, éléments nutritifs...), et donc influencent l'adhésion.

L'âge de croissance joue également un rôle important puisque l'attachement des microorganismes est meilleur en une phase caractéristique à la cellule. [40].

- **Facteurs liés à la nature du matériau**

L'adhésion des microorganismes aux supports est fonction des propriétés physico-chimiques de ce dernier, ce qui peut affecter la structure et l'organisation du biofilm formé.

La rugosité est un paramètre qui traduit l'importance de la surface de contact avec l'eau. Une forte rugosité augmente donc significativement les sites de fixation (microcrevasses) pour les microorganismes favorisant ainsi leur adhésion et les protégeant des phénomènes de cisaillement hydrodynamiques. [40]

L'adsorption de composés organiques sur la surface solide entraîne la modification physico-chimique de la surface solide. Ce film organique masque en partie ou totalement les propriétés initiales de la surface et augmente l'adhésion ou au contraire la diminue. [39].

III.3. Condition de développement

La formation du biofilm et son développement sont conditionnés par différents facteurs [26]:

- La température de l'eau de mer joue un rôle certain dans la formation d'un biofilm puisqu'elle intervient dans la vitesse de croissance des microorganismes, les cinétiques des réactions chimiques et enzymatiques, la concentration en oxygène dans le milieu.
- Le pH intervient dans les mécanismes d'adsorption puisqu'il semble modifier les double-couches électrostatiques du support et des cellules.
- Pour se développer, les microorganismes ont besoin de carbone, d'azote, d'hydrogène et d'oxygène. En présence d'algues, le gaz carbonique et la ressource en nutriments sont indispensables au métabolisme algal. [41].
- La composition chimique du support, et notamment sa toxicité, influence la vitesse de formation du biofilm et sa morphologie. L'adhésion des micro-organismes est favorisée par les irrégularités présentes à la surface des métaux immergés.
- Les conditions hydrodynamiques sont importantes puisqu'elles déterminent non seulement les caractéristiques du transfert de matière (nutriments, biomasse...) vers le biofilm, mais également les forces de cisaillement, influençant de ce fait l'épaisseur et la morphologie du biofilm. Lorsque l'écoulement est faible, la vitesse de colonisation de la surface est rapide et un état stationnaire est très vite atteint, l'apport de nutriments étant limité. Au contraire, si le flux est important, le transfert de matière n'est plus limitant et la croissance des micro-organismes est très rapide, bien que l'attachement initial des cellules sur les surfaces soit rendu plus difficile et lorsque les forces de cisaillement sont élevées, le biofilm est plus fin et plus dense.
- En présence des algues, la lumière est la première ressource indispensable pour le développement du biofilm. La hauteur d'eau et la turbidité du milieu doivent permettre la pénétration de la lumière jusqu'au biofilm. [41].

III.4 Propriétés physicochimiques du biofilm

Le développement d'un biofilm dépend de différents paramètres, ce qui lui confère des caractéristiques structurales et chimiques variées.

III.4.1 Morphologie du biofilm

L'emploi des techniques microscopiques montre que les biofilms n'ont pas une structure plane et régulière où les cellules seraient réparties de façon homogène. Au contraire, les biofilms adoptent des structures complexes constituées de cellules et répartis aléatoirement dans un réseau de polymère.

L'épaisseur d'un biofilm est très variable puisque la structure d'un biofilm est elle-même non uniforme. Un biofilm peut s'étendre de quelques micromètres à plusieurs centimètres suivant le milieu de croissance, la nature des microorganismes, le support, l'âge...

III.4.2 Composition du biofilm

Un biofilm est composé principalement de cellules et de polymères extracellulaires, sa particularité est d'être fortement hydraté puisque la teneur en eau atteint 80 à 95 %.

La nature des bactéries fixées et leur densité peuvent être très diverses.

En présence de bactéries, les formes sphériques (coques) et en bâtonnets (bacilles) constituent les premiers types bactériens à se fixer ; ensuite se développent des formes filamenteuses pédonculées.

Lorsque le biofilm s'est développé à la lumière, on y détecte aussi des micro-algues, essentiellement sous la forme de diatomées. La présence d'algues microscopiques implique une activité photosynthétique et donc une production d'oxygène. Un biofilm ainsi constitué peut délimiter des zones où les conditions chimiques à l'interface métal-biofilm sont différentes de celles observées dans le milieu environnant.

L'activité métabolique des micro-organismes modifie en effet la composition chimique au voisinage de la surface.

Les concentrations en oxygène dissous peuvent être très variables dans le biofilm : des zones anoxiques sont observées à côté de régions aérées. L'hétérogénéité morphologique du biofilm (pores et amas) liée à la complexité du métabolisme des micro-organismes explique ces résultats : l'oxygène est susceptible d'être consommée (activité respiratoires, aérobie), ce qui entraîne un appauvrissement local en O₂ ; parallèlement, la présence de micro-algues (biofilm

formé en zone éclairée) assure une production de O₂ via la photosynthèse. On admet généralement que la concentration en O₂ dans les pores est la même que dans la solution.

Des modifications locales du pH sont susceptibles de se produire. Il existerait dans les biofilms développés en l'absence de lumière, des régions plutôt acides et d'autres à caractère basique.

Les biofilms seraient également susceptibles de contenir du peroxyde d'hydrogène issu du métabolisme des micro-organismes. Il est en effet connu que certains organismes marins (phytoplanctons) produisent du H₂O₂ à partir de l'oxygène dissous.

Les teneurs en métaux contenus dans un biofilm dépendent de sa nature ce qui explique là encore l'hétérogénéité de sa composition en métaux.

III.4.3 Transport de matière dans le biofilm

Parce que le biofilm a une structure polymérique plus ou moins dense, on lui attribue souvent un rôle de barrière de diffusion aux transports de matière par diffusion (nutriments, cellules, oxygène....etc.), les paramètres à prendre en compte sont multiples (diffusion moléculaire, vitesse de consommation par les micro-organismes...etc).

Du fait de la nature polymérique du biofilm, on lui attribue aussi des propriétés viscoélastiques.

Le biofilm est donc non uniforme, fortement hydraté, constitué d'amas, de micro-algues, de polymères extracellulaires et de pores. Ses propriétés sont liées à la nature du polymère, à l'activité métabolique des micro-organismes vivant dans le biofilm et créant une interface métal-biofilm où les conditions chimiques sont différentes du reste de la solution.

IV. Les Algues

IV.1 Définition

Les algues forment un groupe taxinomique constitué de plusieurs organismes aquatiques simples et d'organismes vivant, libres ou en colonie, dans des milieux humides

Les micro-algues sont des organismes autotrophes et présentent le point de départ de la chaîne alimentaire. Elles sont principalement des organismes photosynthétiques dont le corps est appelé thalle (exempt de tiges, de feuilles et de racines). Chez toutes les formes photosynthétiques, la chlorophylle a est le principal pigment de photosynthèse.

Ce sont des microorganismes appartenant à deux groupes : les eucaryotes et les procaryotes. Les micro-algues eucaryotes possèdent une structure cellulaire végétale classique compartimentée, avec ou sans paroi cellulosique, et, avec des pigments photosynthétiques renfermés dans des plastes.

Les micro-algues procaryotes, appelées aussi cyanobactéries, ont une structure bactérienne classique sans compartiment, les pigments photosynthétiques étant contenus dans des membranes lamellaires. [35].

Les micro-algues sont réparties dans différentes familles qui ont chacune leurs propres caractéristiques, mais elles ont aussi des points communs en particulier dans leur structure et leur métabolisme.

IV.2 Types d'algues

On distingue 3 lignées différentes dans les algues :

IV.2.1. Les algues rouges

Elles sont principalement des algues marines. On les rencontre en particulier sur les côtes tropicales et subtropicales. Leur couleur varie du noirâtre à des multiples nuances de rouge : brun-rouge, lie-de-vin, rouge sang, rouge vif, rose violacé, rose. Ces teintes découlent de la présence de phycoérythrine, rouge, ou de phycocyanine, bleue, qui masquent la chlorophylle.

Les autres caractéristiques des algues rouges portent sur la présence de synapses, des perforations des parois entre les cellules, obturées par des bouchons évoquent des têtes de

rivet, et sur la composition chimique des parois cellulaires, riches en gélose. Les réserves carbonées produites par la photosynthèse sont constituées d'un amidon particulier, l'amidon floridéen. [36].

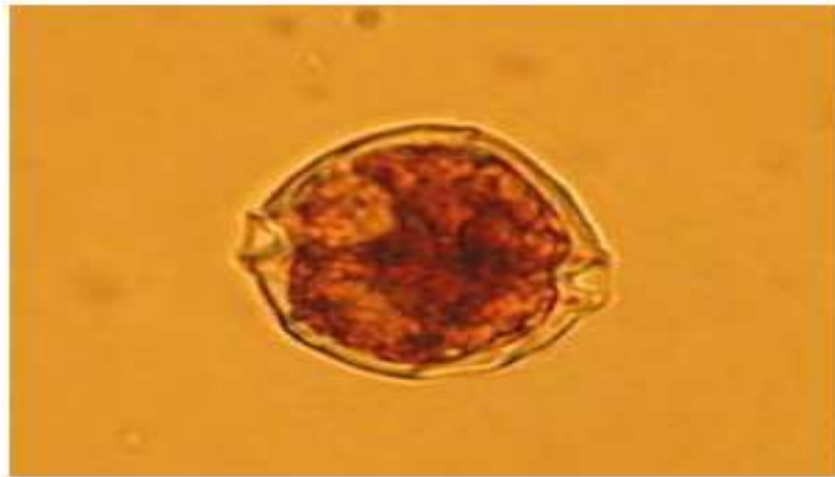


Figure 7 : *Alexandrium minutum*. [42]

IV.2.2. Les algues brunes

Les plastes bruns de ces algues, qui comptent quelque 1 500 espèces, contiennent trois chlorophylles (a, c1, c2), plus ou moins masquées par divers pigments jaunes et orangés.

Les parois de cellules sont riches en un polysaccharide particulier, l'acide alginique, présent sous formes d'alginate (sels de l'acide alginique). Leur paroi cellulaire contient une cellulose similaire à celle des algues rouges, chaque algue brune est mâle, femelle, ou les deux à la fois. Les algues brunes pluricellulaires, essentiellement marines, se trouvent préférentiellement dans les zones agitées des mers polaires. Cependant, certaines espèces océaniques se rencontrent à des profondeurs relativement importantes. Ce sont les algues brunes qui comptent les formes algales les plus imposantes. [36].

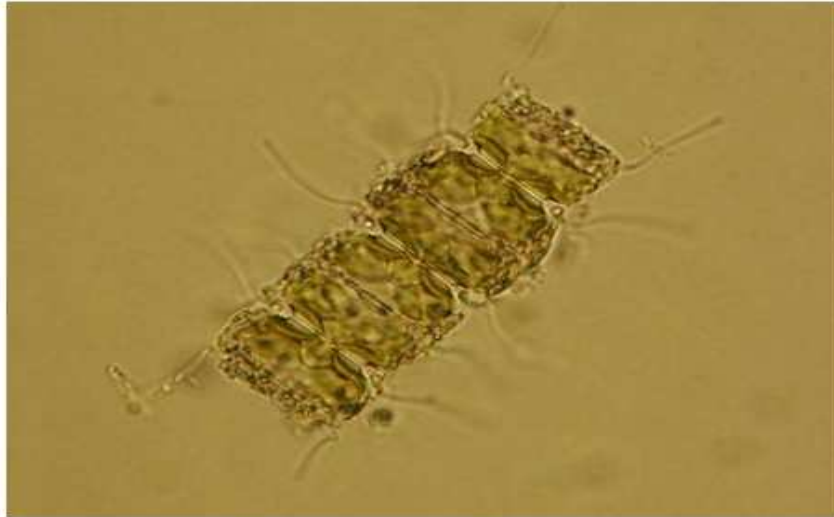


Figure 8 : *Attheya armatus*. [43]

IV.2.3. Les algues vertes

Les algues vertes, réunissant entre 6 000 et 7 000 espèces, constituent le plus grand groupe d'algues. La forme fossile la plus ancienne connue date de 2 milliards d'années.

Comme les végétaux supérieurs, elles possèdent deux chlorophylles (a et b). Leurs réserves carbonées issues de la photosynthèse sont constituées d'amidon accumulé dans les plastes, et leurs parois cellulaires ont la cellulose pour principaux composants. Les algues vertes incluent quelques espèces marines macroscopiques (ulve, entéromorphe, codium, etc.), mais la plupart sont microscopiques, libres et forment parfois des colonies importantes [37].

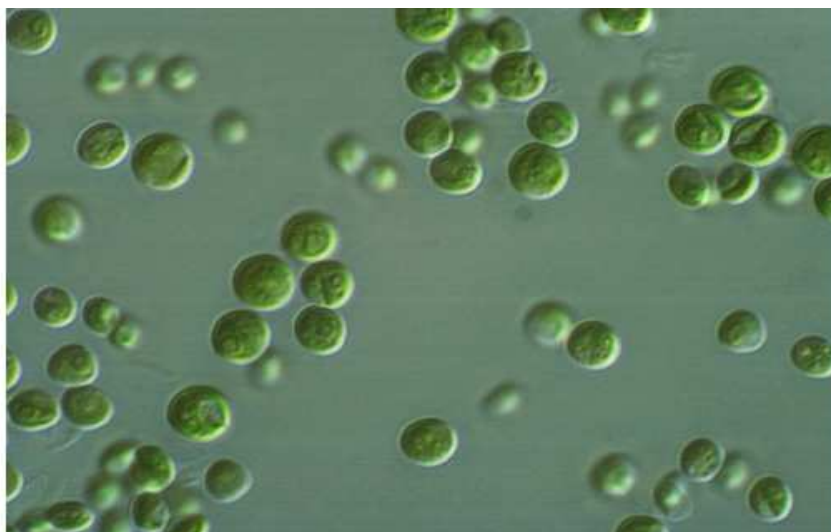


Figure 9 : *Chlorella vulgaris*. [44]

IV.3 Structure :

IV.3.1 Structure du thalle :

Le corps végétatif des algues est appelé un thalle. Il peut être constitué d'une cellule unique jusqu'à un grand nombre de cellules associées. [35].

- Les thalles les moins élaborés sont unicellulaires, coloniaux ou filamenteux non ramifiés. Il n'y a pas de communications cytoplasmiques entre les cellules.
- Les thalles intermédiaires sont des filaments plus ou moins ramifiés, dont les cellules communiquent entre elles.
- Les thalles fucoïdes (*Fucus*) sont les plus complexes, ils sont ramifiés et très structurés.

IV.3.2 Ultra-structure des cellules :

Les cellules d'algues sont isolées ou en colonies plus ou moins structurées, elles sont parfois nues et parfois couvertes d'une paroi complète et rigide, d'une paroi incomplète ou d'une série d'écailles organiques ou inorganiques, de plaques ou de bandes. [35].

Parois cellulaires

En général, la paroi est constituée de deux éléments : un constituant amorphe qui forme la matrice de la paroi cellulaire dans lequel est incrusté un constituant fibrillaire. Ce dernier forme la structure rigide de la paroi cellulaire et est généralement composé de cellulose. Le constituant amorphe est principalement composé de polysaccharides qui, chez certaines algues rouges et algues brunes, se trouvent en quantité suffisante pour être exploités commercialement (par exemple, la gélose).

Noyau

Le noyau des algues est entouré d'une enveloppe à double membrane, comme chez les autres organismes eucaryotes, et contient de l'ADN. Il existe deux types de noyaux chez les algues. Le premier se trouve chez les Dinoflagellés (Dinophytes) et les Euglénophytes et est appelé « mésocaryote ». Ce terme met en évidence la position évolutive des Dinoflagellés et des Eugléniens entre les procaryotes et les eucaryotes. Les autres algues ont un noyau eucaryote.

Pigments

Les pigments sont situés dans les chloroplastes. La structure fondamentale de l'appareil photosynthétique comprend un ensemble de vésicules aplaties et membraneuses appelées les thylakoïdes et situées dans une matrice appelée stroma. Ce sont les thylakoïdes qui contiennent la chlorophylle et qui sont le site des réactions photochimiques. Selon l'espèce d'algue, ils sont indépendants des autres ou empilés.

On trouve quatre types de chlorophylles dans les algues : a, b, c (c1 et c2) et d. La chlorophylle a est présente dans toutes les algues photosynthétiques tandis que la chlorophylle b ne se trouve que dans les Euglénophytes et les Chlorophytes. La chlorophylle c est présente dans les Dinophytes, les Cryptophytes, les Rhaphidophytes, les Bacillariophytes, les Chrysophytes, les Xanthophytes, les Phéophytes et les Prymnésiophytes. Finalement, la chlorophylle d est un constituant négligeable de plusieurs espèces d'algues rouges.

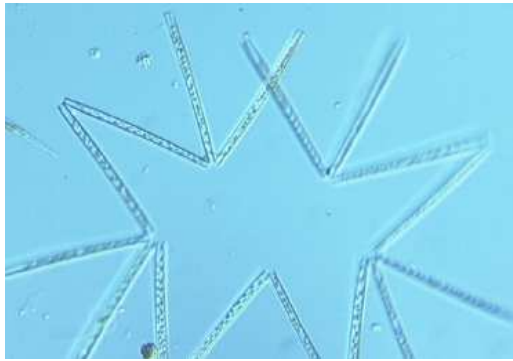
Flagelle

Plusieurs algues unicellulaires et coloniales sont pourvues de flagelles. Un flagelle est essentiellement une extension de la membrane cellulaire. Le flagelle peut être lisse, poilu ou écailleux. Les groupes d'algues se distinguent par les caractéristiques de leurs flagelles.

Morphologie

Les algues présentent une grande variété de morphologie. Certaines sont flagellées, unicellulaires mobiles ou coloniales et d'autres se déplacent comme des amibes. Il existe également des formes palmelloïde : ce sont des formes non mobiles, qui se trouvent là où des colonies amorphes se développent et dont seules les cellules reproductrices sont mobiles. Il existe également des algues unicellulaires non mobiles. On les appelle coccoïdes.

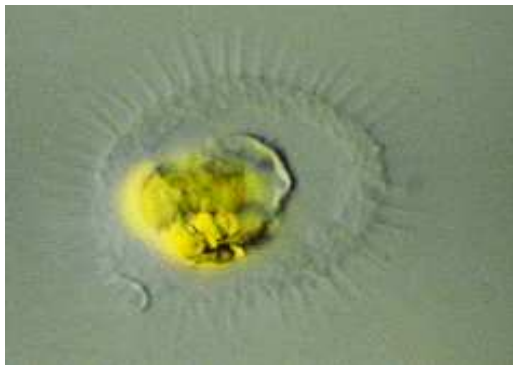
Comme chez les formes mobiles, les colonies non mobiles existent également. Certaines espèces forment des filaments ramifiés ou non ramifiés, il existe également des algues siphonnées ou coenocytiques où le thalle croît sans former de cloisons.



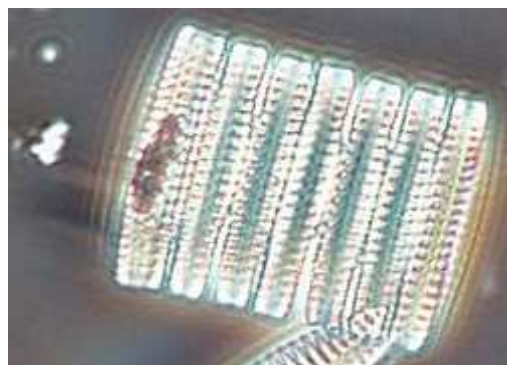
Thalassionema nitzschioid



Pymnesium, Présentant deux flagelles



Chrysochromulina, dont la surface cellulaire est revêtue d'écailles épineuses



Fragilariopsis kerguelensis

Figure 10 : Morphologie de quelques espèces d'algues marine. [38]

IV.4 Classification :

La classification de la communauté algale est représentée dans le tableau suivant : [38].

règne	Division	Classe (Nom usuel)
Procaryotes	Cyanobactéries	Cyanobactéries
Eucaryotes	Dinophyta	Dinoflagellés
	Heterokontophyta	Chrysophycées
		Diatomées
		Silicoflagellés
		Chloromonadines

Eucaryotes	Prymnesiophyta (Haptophyta) Cryptophyta Chlorophyta	Prymnésiophycées ou Haptophycées Cryptophycées Chlorophycées Prasinophycées
------------	--	---

IV.5 La photosynthèse

Les micro-algues sont des micro-organismes capables de produire des matières organiques en transformant le carbone atmosphérique, grâce à l'énergie lumineuse.

La chlorophylle est une métalloprotéine, son rôle est d'absorber l'énergie lumineuse puis la mettre sous forme chimique de deux molécules riches en énergie ATP et NADPH, H⁺. Chez les micro-algues on trouve de la chlorophylle a, elle indique l'augmentation de la biomasse algale.

Les réactions photochimiques de la photosynthèse vont permettre la réduction du CO₂ et former les glucides. Ce recyclage est réalisé grâce au cycle de Calvin Besson. Ce cycle utilise l'énergie de l'ATP et du NADPH pour transformer le dioxyde de carbone en glucides utilisés ultérieurement par les micro-algues. L'enzyme Rubisco ne catalyse la fixation du CO₂ qu'à l'état activé, c'est-à-dire sous une illumination convenable, et en présence de CO₂, de Mg et à une certaine valeur du PH (PH d'environ 8).

Deuxième partie :

Partie expérimentale

Chapitre I

Matériels & Méthodes

I.1. CARACTERISATION D'EAU DE MER

L'eau de mer est un milieu complexe, agressif vis-à-vis des matériaux qui y sont immergés. L'agressivité du milieu marin peut être définie par l'ensemble des paramètres qui conditionnent l'action de dégradation mécanique, physique, chimique, électrochimique ou biologique

I.1.1. Prélèvement

L'eau de mer utilisée au cours de ce travail, a été prélevée au port de Sidi Fredj. L'échantillonnage a été fait à l'ouest du port, loin de la cote, et de toutes formes de pollution, à une profondeur d'environ 1.5 m.

I.1.2 Paramètres physicochimiques

La caractérisation d'eau de mer consiste à la détermination de ces paramètres : la salinité, COT, le pH, les éléments chimiques sous forme de cations et anions, et la température.

La mesure des principaux paramètres physicochimiques a été menée au niveau du laboratoire de traitements des eaux. Les détails des méthodes d'analyses sont donnés dans l'annexe I.1.

I.1.3. Paramètres microbiologiques

Présence d'algues

Pour mettre en évidence la présence des algues dans l'eau de mer, on a utilisé un milieu nutritif liquide. Cette culture est stérilisée par une solution d'antibiotique, cela pour éviter le développement des bactéries, ensuite incubée à température ambiante et mise sous éclairage artificiel au moyen des tubes fluorescents (12 heures lumière, 12 heures obscurité) jusqu'au changement de couleur. La composition du milieu et la procédure sont détaillées dans annexe I.2.

I.2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE

I.2.1. Description des métaux

Deux métaux ont été choisis pour la réalisation de ce travail, l'acier au carbone, X 70, et l'acier inoxydable, 316L. Ils ont été mis à notre disposition par le département de métallurgie (CRD).

Les aciers se présentent sous forme de coupons de 3 mm d'épaisseur pour l'acier au carbone et 2 mm pour l'acier inoxydable, ils ont servi à confectionner les électrodes de travail.

La composition chimique des aciers est donnée dans les tableaux suivants :

Tableau I.1 : composition chimique de l'acier inoxydable 316L (en % massique)

C	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Co
0.0282	66.9953	17.8519	10.9152	1.3546	0.4322	0.1673	0.099
W	V	S	P	Ti	Al	Mo	Nb
0.0052	0.0323	0.0174	0.0136	0.0076	0.0181	0.056	0.0054

Tableau I.2 : composition chimique de l'acier au carbone X70 (en % massique)

C	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Co
0.1722	97.5048	0.0054	0.1622	1.6648	0.3152	0.0213	0.0159
W	V	S	P	Ti	Al	Mo	Nb
-	0.0665	0.0091	0.0089	0.0039	0.0343	-	0.0321

I.2.2. Equipement requis

Le matériel nécessaire pour réaliser les expériences se compose de :

- Electrodes
- Cellule de mesure
- Solutions
- Chaîne de mesure électrochimique

Les méthodes électrochimiques considérées nécessitent un montage à trois électrodes comprenant une électrode de référence, deux électrodes auxiliaires, une électrode de travail.

Le matériel électrochimique utilisé comprenant la cellule, les électrodes, de référence et contre électrodes, sont de marque *EG & G Princeton Applied Research*.

I.2.2.1 Les électrodes

a- électrode de référence

Une électrode de deuxième espèce au calomel saturé E.C.S ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$), est plongée par un tube capillaire de manière à former un pont (ou siphon) recourbé contre l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique, a servi de référence.

b- électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire (ou contre électrode) est constituée d'un matériau inerte qui ne doit pas participer au processus réactionnel et ne sert que d'échangeur d'électrons dans le circuit. Sa surface au contact de l'électrolyte doit être maximale afin de favoriser, au mieux, le passage du courant. Nous avons utilisé deux contre électrodes en graphite, montées dans la cellule en parallèle et connectées au circuit par un fil conducteur.

c- électrode de travail

A partir d'un échantillon parallélépipédique, l'électrode est reliée au circuit électrique par un fil électrique monobrin gainé de diamètre inférieur à 1 mm, soudé à la surface du métal, et enrobée d'une résine thermodurcissable. Seule la surface de base inférieure reste au contact avec le milieu corrosif et représente la surface active.

Essai en présence d'algues

- 1.2 cm² pour l'Acier inoxydable.
- 1.9 cm² pour l'acier au carbone.

Essai en absence d'algues :

- 1.2 cm² pour l'Acier inoxydable.
- 1.7 cm² pour l'acier au carbone.

Ces mesures ont été effectuées au moyen d'un pied à coulisse.

L'enrobage se fait en plaçant la tête de l'électrode dans un moule en matière plastique, le moule est ensuite rempli de résine thermodurcissable préparée sous une hotte en mélangeant deux volumes de résine avec un volume de durcisseur. Le moule est rempli de façon à noyer entièrement la tête de l'électrode et au minimum, les 5 premiers millimètres de la gaine de la connexion électrique. L'électrode enrobée est démoulée dès le durcissement de la résine.

La préparation de la résine et le moulage de l'électrode se font sous une hotte.

Le surface active de l'électrode de travail subit un polissage mécanique à l'aide d'une polisseuse de marque *Struers –labopol-21*, munie d'un disque rotatif recouvert de papier abrasif au carbure de silicium à différentes granulométries (280 à 1200), aspergée sous un filet d'eau, pour éviter son échauffement. Une fois le surface devenue lisse et brillante, l'électrode est rincée à l'eau distillée, dégraissée à l'acétone puis séchée à l'air comprimé et finalement rincée avec la solution de travail avant d'être insérée délicatement (pour éviter toute souillure) dans la cellule.

I.2.2.2. La cellule électrochimique

Une cellule de mesure en verre sphérique, ayant une capacité de 1000 ml est utilisée dans les essais électrochimiques.

Elle est munie de 5 orifices :

- un orifice central pour l'électrode de travail ;
- deux orifices pour les deux contre électrodes parallèles ;
- un orifice pour l'électrode de référence ;
- un orifice pour le diffuseur (barbotage, injection de l'air).

Accessoires

- un agitateur magnétique de marque *STUART –sb162*- est disposé sous la cellule. Il permet la rotation d'un barreau tapissant le fond, ce qui assure l'homogénéisation en tout point de la solution et minimise ainsi les phénomènes de diffusion.
- Une pompe à air de marque *Regent calm RC-004* permet d'injecter l'air filtré à l'entrée au moyen du coton cardé.
- Un système de soutirage de la solution d'électrolyte, constitué d'un tube muni d'une seringue.

I.2.2.3. Les solutions

Les solutions électrolytiques utilisées dans les différents essais sont :

- a) Une eau de mer stérilisée, (absence d'algues).
- b) Eau de mer inoculée aux algues

a) Eau de mer stérilisée

Ce milieu, témoin pour les essais, correspond à de l'eau de mer est filtrée avec du papier filtre puis mise dans la cellule électrochimique, cette dernière est nettoyée avec de l'alcool et l'eau de javel, puis rincée à l'eau distillée.

La cellule ainsi préparée et fermée est stérilisée dans un autoclave à 2 bars, 120°C, pendant 1h20min.

b) Eau de mer inoculée aux algues

La réalisation de cette solution consiste à préparer une solution d'eau de mer stérilisée, décrite ci-dessus, et sous hôte, devant un bec benzène, on en rajoute les algues contenues dans les tubes à essai préparés au préalable.

La méthode d'isolement des algues est détaillée plus loin dans ce chapitre.

Pour éviter une éventuelle contamination bactérienne, une solution d'antibiotiques a été rajoutée à une concentration de 0.003% dans le milieu.

I.2.2.4. La chaîne électrochimique

La mesure des paramètres électrochimiques est réalisée à l'aide d'une chaîne électrochimique de corrosion. Cette dernière est constituée des éléments fondamentaux :

- Potentiostat-Galvanostat modèle 273 A (*EG & G Princeton Applied Research*) muni d'un logiciel *M352 (EG & G PAR)*, permet d'imposer et de mesurer des potentiels et des courants stables dans les domaines cathodiques et anodiques.
- Analyseur de Fréquence *Solartron 1255 (Schlumberger)* : permet de surimposer à un potentiel fixé (potentiel ou intensité) un signal de forme variable (triangulaire, carré ou sinusoïdal). muni d'un logiciel *Z-Plot* de *Solartron*.
- Electromètre *EG & G* : C'est l'élément qui canalise les différents branchements provenant de la cellule vers le Potentiostat-Galvanostat tout en ayant un rôle d'amplification du signal de mesure.
- Système d'acquisition : Micro-ordinateur relié au Potentiostat-Galvanostat et à l'Analyseur de fréquence pour l'acquisition, le contrôle et le traitement des résultats, de tracer les différentes courbes et de calculer les paramètres électrochimiques par le biais du logiciel Model 352/252 de *EG&G* et des Logiciels *Zview ; Zplot*.

Installation expérimentale

Le dispositif expérimental utilisé dans l'ensemble des essais électrochimiques est illustré dans la figure (I.1).

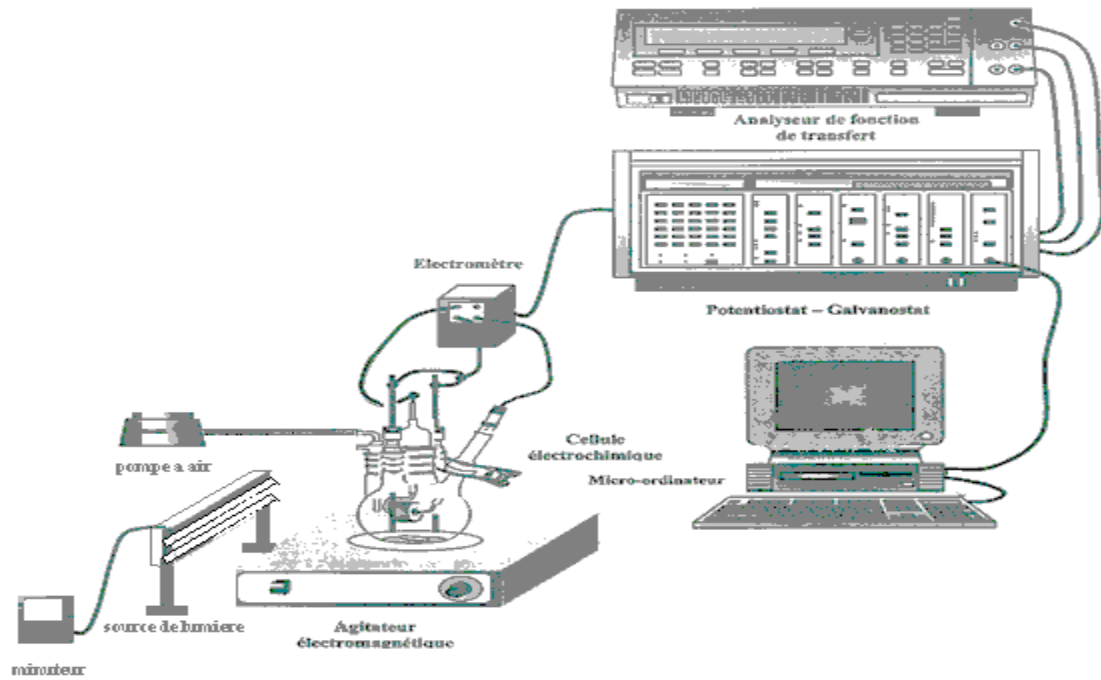


Figure I.1 : Schéma de l'installation

I.2.3. Déroulement des expérimentations

Les essais ont été menés sur une période de 10 jours, durée indispensable pour que les algues aient le temps de se développer et constituer leur propre milieu.

Un suivi quotidien de l'évolution du PH de l'eau de mer, ainsi que la température, l'oxygène dissous et la conductivité, a été effectué pendant toute la durée de l'immersion des aciers.

Afin de déterminer la teneur du fer provenant de la dissolution du métal immergé, un dosage de ce dernier est réalisé après chaque essai.

I.2.4. Méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de la biocorrosion

Pour étudier et évaluer la corrosion des aciers sous l'action des algues, on a utilisé les techniques suivantes :

- Mesure de potentiel à l'abandon.
- Méthode de polarisation (Résistance de polarisation, Tafel).
- La spectroscopie d'impédance électrochimique.

I.2.4.1. Mesure du potentiel à l'abandon

Le suivi du potentiel de corrosion a pour objectifs de :

- Avoir une première idée sur le comportement de la surface au contact du milieu corrosif.
- Déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédances. [20]
- Fournir des indications sur la réactivité ou passivité de l'acier.

La répartition des charges électriques sur la surface du métal plongé dans le milieu corrosif, crée une différence de potentiel entre la surface du métal et la solution. Le potentiel de corrosion du métal est mesuré par rapport à une électrode de référence, on peut accéder à sa valeur en faisant appel à la méthode dite « potentiométrique », elle consiste à suivre l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps $E = f(t)$. [21]

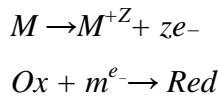
Néanmoins, ce potentiel n'est pas seulement caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales. Il est à noter aussi que la réaction électrochimique n'est pas réversible, puisque la nature de l'interface métal/solution varie avec le temps. En effet, la nature de la surface de l'électrode peut se modifier au cours du temps ainsi que les conditions aux interfaces telles que le pH, la concentration et l'activité biologique [22].

La mesure du potentiel est lancée directement après l'immersion de l'acier, elle se fait continuellement, à l'exception des ruptures à cause de la disponibilité du matériel ou pour des raisons de sécurité.

I.2.4.2. Méthode de polarisation

Les courbes de polarisation sont tracées en mode potentiocinétique et le balayage des tensions s'effectue des potentiels cathodiques ($< e_{\text{libre}}$) vers les potentiels anodiques ($> e_{\text{libre}}$) avec une vitesse constante.

Selon la théorie du potentiel mixte, les réactions chimiques sont comme suite :



Lorsqu'un métal est en contact avec la solution, il acquiert un potentiel stable, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}), qui dépend du matériau et de la nature de la solution. Si on impose un potentiel (E_{imp}) différent de (E_{corr}) à l'électrode de travail on pourra alors, favoriser l'une des deux réactions précédentes par rapport à l'autre, ce qui conduit à un changement dans la vitesse de corrosion.

Le courant (I) qui circule à travers le système électrode- solution est relié à la surtension de transfert de charge par la relation de **Butler – Volmer**. Cette relation est donnée par l'expression (1) comme suit:

$$I = i_{\text{corr}} \left[\exp 2,3 \frac{(E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}})}{b_a} - \exp (-2,3) \frac{(E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}})}{b_c} \right] \quad (1)$$

Où: **I** : densité de courant [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$].

i_{corr} : densité de courant d'échange [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$].

E_{imp} : potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence [mV].

E_{corr} : potentiel de corrosion du matériau [mV].

b_a et b_c : respectivement, les pentes de Tafel anodique et cathodique, comptées positivement [Volt/décade].

L'équation précédente ne peut être utilisée que si la réaction électrochimique anodique n'est pas contrôlée par un phénomène de transport de matière. La courbe globale [$I = f(E)$] ne permet pas de déterminer directement la valeur de i_{corr} puisqu'on ne peut pas tracer les courbes élémentaires anodiques et cathodiques.

La détermination de la valeur de i_{corr} passe par des cas particuliers d'application de la relation (1) telle que les méthodes de Tafel et la résistance de polarisation.

Exploitation des tracés

- **Au voisinage de l'équilibre, accès graphique à la résistance de polarisation R_p**

La technique de la résistance de polarisation linéaire $E = f(I)$, consiste à balayer un potentiel dans un domaine de ± 10 mV par rapport au potentiel de corrosion.

Au voisinage de l'équilibre thermodynamique, pour des surtensions $\leq |10|$ mV [23], l'électrode subit une faible excitation, Le sens du balayage se fait du domaine cathodique vers l'anodique à une vitesse de balayage du potentiel de 0.166 mV.s^{-1} . La représentation graphique dans le domaine du potentiel utilisé représente une droite, dont la pente donne la résistance de polarisation (R_p).

Cette technique a l'avantage d'être rapide et non destructive, et permet d'estimer la vitesse de corrosion.

Mesures effectuées

La résistance de polarisation est mesurée chaque jour, plusieurs essais ont été faits et une moyenne a été prise.

- **Méthode de Tafel**

Cette méthode utilise les portions de la courbe $[I=f(E)]$ éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire pour $E_{imp} \gg E_{corr}$ (domaine **anodique**) et pour $E_{imp} \ll E_{corr}$ (domaine **cathodique**). Ces portions représentent les droites de Tafel.

Pour $E_{imp} \gg E_{corr}$, l'équation (1) se réécrit de la manière suivante :

$$I = i_{corr} \exp \left(2,3 \frac{(E_{imp} - E_{corr})}{ba} \right) \quad (2)$$

On prenant le logarithme, on obtient:

$$E_{imp} - E_{corr} = \frac{ba}{2,3} (\text{Log } I - \text{Log } i_{corr}) \quad (3)$$

Où:
$$\eta = a + b \text{ Log } I, \text{ avec } \eta = E_{imp} - E_{corr} \quad (4)$$

Cette dernière représente la loi de Tafel sous sa forme généralisée.

L'équation (4) indique que la courbe $[\text{Log}(I) = f(E)]$ doit présenter une partie linéaire appelée couramment « **droite de Tafel** ». Elle met en évidence la relation entre $\text{Log}(I)$ et la surtension η . La détermination expérimentale des paramètres I_{corr} , E_{corr} , V_{corr} et des constantes de Tafel anodique et cathodique (b_a et b_c) se fait à partir d'une représentation semi-logarithmique de la courbe de polarisation potentiodynamique.

Le coefficient directeur de la droite de Tafel est la « **pen­te de Tafel** ». Sa valeur est donnée par :

$$b_a = \frac{2,3 RT}{\alpha \alpha . n a . F} \quad : \text{ pente de Tafel anodique.} \quad (5)$$

Le même raisonnement reste valable pour les simplifications concernant la pente cathodique :

$$b_c = \frac{2,3 RT}{(1 - \alpha c) . n c . F} \quad : \text{ pente de Tafel cathodique.} \quad (6)$$

Les droites de Tafel permettent de visualiser la tension de transfert et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodiques et cathodique d'un matériau jusqu'au potentiel égal au potentiel de corrosion $E = E_{corr}$, autrement dit pour $\eta = 0$. La valeur du courant déterminée ainsi correspond alors au courant de corrosion i_{corr} .

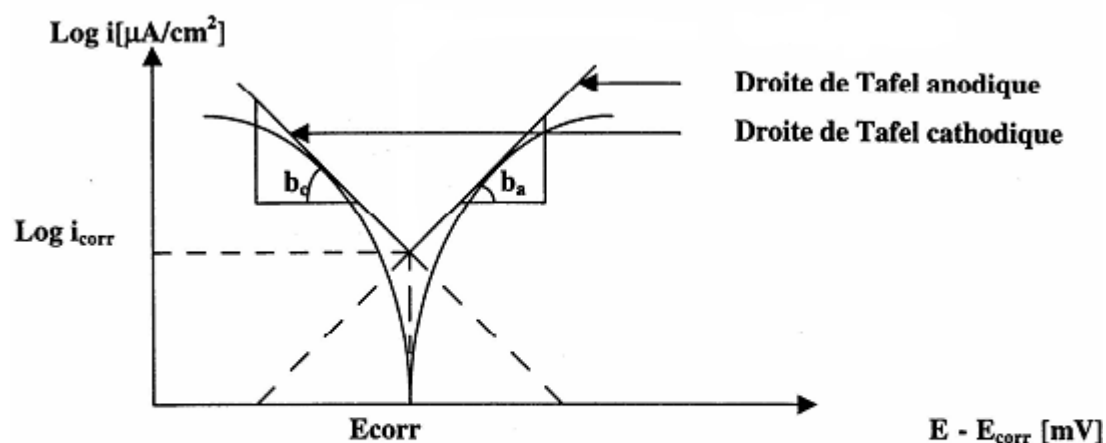


Figure I.2 : le potentiel de corrosion à partir de l'extrapolation des droites de Tafel [10].

Analyses effectuées

Pour les aciers immergés dans l'eau de mer en présence des algues, deux mesures de Tafel sont effectuées, en fonction du temps d'immersion :

- après un jour d'immersion.
- après 10 jours d'immersion

Un essai à blanc consiste à immerger chaque acier dans l'eau de mer stérilisée pendant un jour. Le tracé de la courbe de Tafel se fait après stabilisation du potentiel libre.

I.2.4.3. Impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est l'une des méthodes que l'on utilise pour la caractérisation des propriétés des matériaux et leurs interfaces électrochimiques.

Cette technique est basée sur la perturbation du système électrochimique autour de son point de fonctionnement (E_{cor} , I_{cor}). La perturbation a une amplitude assez faible (Souvent $E_0 = 10$ mV). La réponse du système ΔI est sinusoïdale et le système électrochimique se comporte comme un circuit électrique linéaire. [2]

L'impédance Z est définie, selon la loi d'Ohm, par le rapport entre le courant et le potentiel :

$$Z(\omega) = E(\omega)/I(\omega) \quad (7)$$

En faisant varier la fréquence $f = \omega/2\pi$ du signal E dans un large domaine

$$10^{-2} \text{ Hz} \leq f \leq 100 \text{ KHz. [24]}$$

Où

La gamme de fréquence utilisée varie de :

- 10^4 à 0.001 Hz pour l'acier inoxydable
- 10^4 à 0.005 Hz pour l'acier au carbone

Le potentiel de mesure est le potentiel de corrosion.

- **Diagramme de Nyquist et de Bode**

Lorsqu'on remplace une cellule électrochimique pure par une résistance pure, on obtient la relation suivante :

$$Z = R \quad (8)$$

Sur le diagramme de Nyquist, l'impédance d'un circuit composé d'une résistance pure est représentée par un point sur l'axe des réels et il est invariable avec l'évolution de la fréquence. La représentation de Bode montre que le logarithme du module de l'impédance ($\log |Z|$) reste parallèle à l'axe du logarithme de la fréquence, ($\log f$) et l'angle de déphasage demeure égal à ($\theta = 0$).

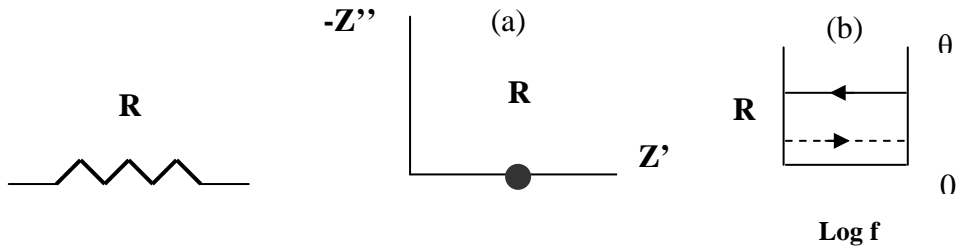


Figure I.3 : Représentation graphique de l'impédance d'une résistance.

(a)- Diagramme de Nyquist et (b)- Diagramme de Bode.

Dans le cas d'une cellule substituée à une capacité pure C , (Figure (IV.3)), l'angle de déphasage vaut $-\pi/2$ et l'impédance Z est exprimée par la relation suivante :

$$Z = 1/j\omega C \tag{9}$$

Elle devient dépendante de la fréquence f et le point représentatif de la capacité, varie avec la fréquence.

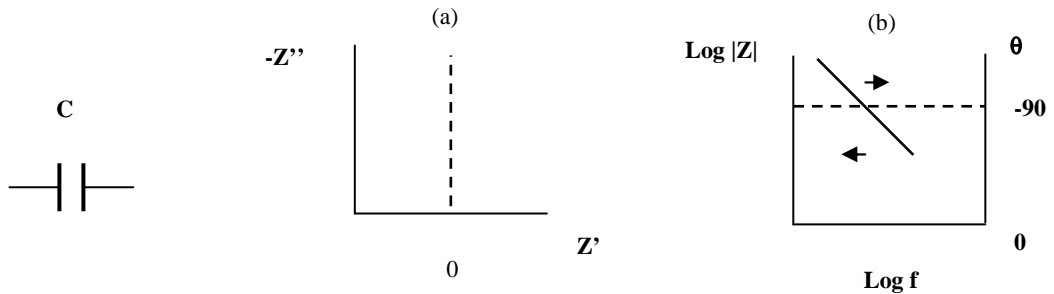


Figure I.4 : Représentation graphique de l'impédance d'une capacité pure.

(a)- Diagramme de Nyquist et (b)- Diagramme de Bode.

Dans la majorité des cas, les cellules électrochimiques sont représentées par des circuits composés de plusieurs résistances et de plusieurs capacités. La représentation graphique de l'impédance de ces circuits est plus complexe

En présence d'une résistance et d'une capacité placées en série, le diagramme d'impédance est celui représenté dans la Figure (I.5).

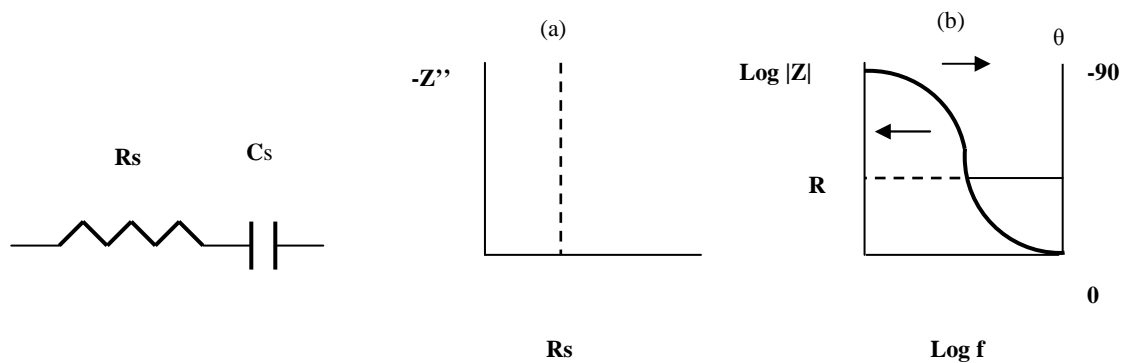


Figure I.5 : Représentation graphique de l'impédance d'un circuit composé d'une résistance et d'une capacité placées en série.

(a)- diagramme de Nyquist et (b)- diagramme de Bode.

Dans ce cas, l'impédance est exprimée par la relation suivante :

$$Z = R_s + 1/j\omega C_s \tag{10}$$

$$\text{Alors, } Z' = R_s \text{ et } Z'' = 1/j\omega C_s \tag{11}$$

En fonction de la fréquence, l'angle de déphasage θ peut prendre toutes les valeurs entre 0 et $-\pi/2$.

Dans le cas d'un circuit électrique équivalent composé d'une résistance (R_p) et d'une capacité (C_p) placées en parallèle, le diagramme d'impédance est différent (Figure I.6)

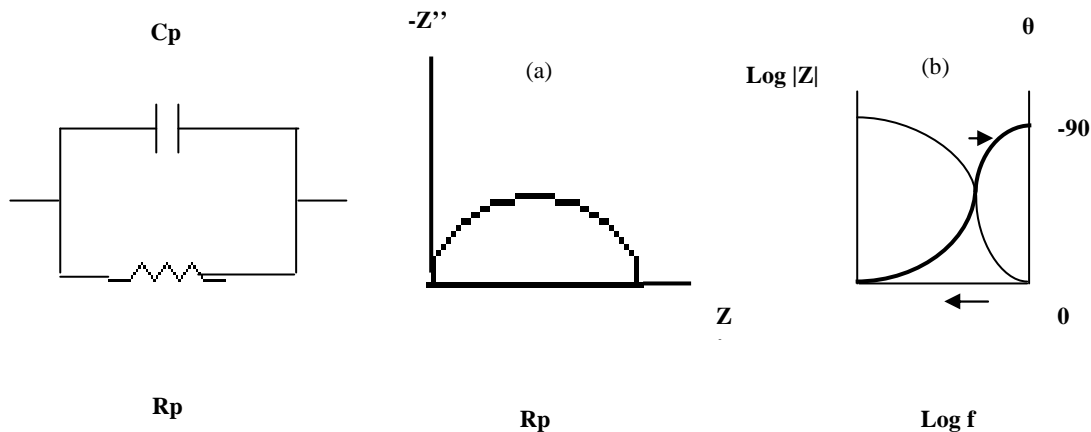


Figure I.6 : Représentation graphique de l'impédance d'un circuit composé d'une résistance et une capacité en parallèle

a- diagramme de Nyquist et b- diagramme de Bode.

L'impédance est donnée par la relation suivante :

$$1/Z = 1/R_p + 1 / (1/j\omega R_p) \quad (12)$$

Avantages

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement et nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres variables comme le transport de masse, la vitesse de réaction et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance.

Les analyses de l'impédance électrochimiques sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux.

Inconvénients

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution.

Mesures effectuées

Les mesures d'impédance sont prises quotidiennement pour les aciers immergés dans l'eau de mer en présence des algues, et cela pendant dix jours.

Un essai d'immersion des aciers dans l'eau de mer stérilisée est effectué, la durée d'immersion est d'un jour et l'impédance est mesurée après stabilisation du potentiel à l'abondant.

Paramètres des essais électrochimiques

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau I.3 : paramètres des essais électrochimiques

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Acier au carbone	Acier inoxydable
potentiel à l'abandon E_{corr}	Courant imposé	$I = 0$	$I = 0$
	Poids équivalent de l'acier	28 g	28 g
	Densité de l'acier	7.8 g/cm ³	7.9 g/cm ³
	Temps d'immersion	10 jours	10 jours
la résistance de polarisation linéaire	Potentiel initial	- 10 mV	- 10 mV
	Potentiel final	+ 10 mV	+ 10 mV
	Vitesse de balayage du potentiel	0.166 mV/s	0.166 mV/s
Spectroscopie d'impédance électrochimique	Gamme de fréquence	0.005Hz - 10KHz	0.001Hz - 10KHz
	Amplitude du signal	10 mV	10 mV
	Potentiel de travail	E_{corr}	E_{corr}

I.3. ETUDE MICROBIOLOGIQUE

I.3.1. Mise en culture des algues

- **Technique d'isolement des algues**

Isolement par filtration

Cette technique consiste à récupérer les cellules par filtration. L'eau de mer est utilisée comme source de souches d'algues.

On a procédé par une première filtration avec du papier filtre, pour éliminer toutes les impuretés. Puis une deuxième avec un filtre de porosité de 1 μ m, de marque millipore.

Les filtrations se font à l'aide d'une pompe à vide, et devant un bec benzène, pour limiter la contamination bactérienne.

Une fois la filtration terminée, les filtres sont lavés dans des tubes contenant de l'eau stérilisée, afin de récupérer les cellules d'algues se trouvant sur la surface.

Les tubes servant au lavement des filtres sont d'abord remplis de 15 ml d'eau de mer filtrée, fermés, puis autoclavés.

Détermination de la biomasse algale inoculée

L'estimation de la biomasse algale inoculée dans l'eau de mer se fait par la détermination de la matière biologique sèche.

Un volume d'un litre de l'échantillon d'eau de mer pré-filtré et bien homogénéisé est filtré, pour isoler les algues, avec un filtre de porosité (1 μ m), pesé auparavant. Après la filtration, le filtre est récupéré et séché dans l'étuve pendant une heure, puis mis directement dans un dessiccateur. Après deux heures le filtre contenant les algues est finalement pesé.

La biomasse algale représente la différence de poids du filtre séché après et avant filtration, pour un litre d'eau de mer filtrée.

- **Condition générale de culture**

Température

La culture est maintenue à température ambiante, comprise entre 21°C et 24°C.

Eclairage artificiel

La cellule est mise sous un éclairage de tubes fluorescents. Deux tubes de 20 watts et un tube de 16 watts, placés horizontalement. L'intensité lumineuse est de 3800 lux et l'énergie lumineuse est fournie 12 heures sur 24.

Les tubes utilisés sont de type "blanc industrie".

Réseau d'air (barbotage)

L'air est injecté à l'aide d'une pompe à air. Un filtre en coton cardé est disposé en amont du circuit pour limiter la contamination bactérienne.

L'air permet l'agitation du milieu pour le maintien des algues en suspension et apporte l'oxygène et le gaz carbonique, considéré comme source de carbone pour les algues.

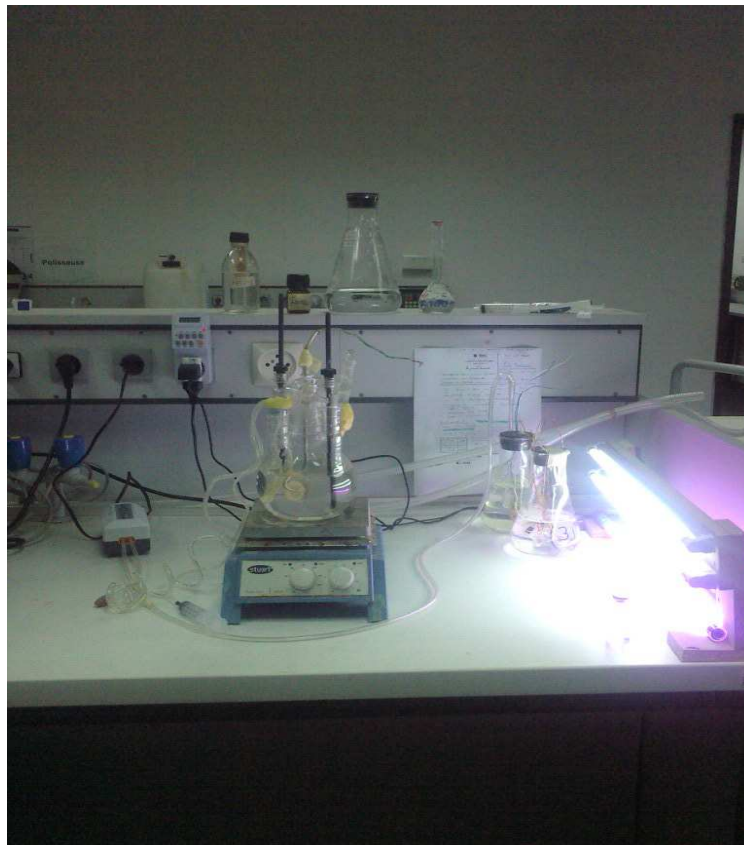


Figure I.7 : la cellule électrochimique avec les accessoires de culture des algues dans la solution d'immersion

Stérilisation

La culture est stérilisée par adjonction d'une solution d'antibiotiques, sous la forme d'un mélange de Pénicilline G (10 mg.l^{-1}) et de Streptomycine-sulfate (20 mg.l^{-1}), soit une concentration finale dans le milieu de culture de 0,003 %. Evitant ainsi toute contamination par les bactéries.

La nature et la concentration des antibiotiques utilisés tiennent compte du fait qu'ils protègent les algues et ne perturbent pas leur croissance. [14,15]

Les antibiotiques utilisés couvrent tout le spectre bactérien.

La pénicilline G agit sur les Gram +

La streptomycine-sulfate agit sur les Gram -

I.3.2. Dénombrement des algues

Le comptage de la culture d'algues se fait au moyen d'une cellule de Malassez, une méthode simple pour dénombrer une culture de micro-algues.

Le dénombrement est effectué sur 3 échantillons différents à partir de la solution d'immersion bien homogénéisée. On prendra ensuite la moyenne des résultats.

- **Cellule de Malassez**

Cette cellule de numération est une lame spéciale que l'on place sous le microscope optique pour le comptage des cellules.

Description

Un gravage très précis trace un quadrillage dont les dimensions sont connues, et une lamelle délimite une hauteur elle aussi connue. Le volume de comptage de la cellule est donc connu avec précision. On peut ensuite extrapoler la densité de la culture (après comptage) grâce au calcul.

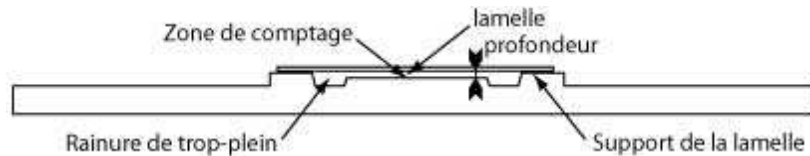


Figure I.8 : Coupe de la cellule de malassez

Le gravage vertical de la cellule de Malassez est composé de 5 groupes de 6 lignes, plus une ligne seule. Les groupes de lignes sont espacés de 0,25 mm. Les lignes des groupes sont espacées de 0,05 mm.

Le gravage horizontal est constitué de 5 groupes de 5 lignes, plus une ligne seule. Les groupes de lignes sont espacés de 0,2 mm. Les lignes des groupes sont espacées de 0,05 mm.

La profondeur de la cellule est de 0,2 mm.

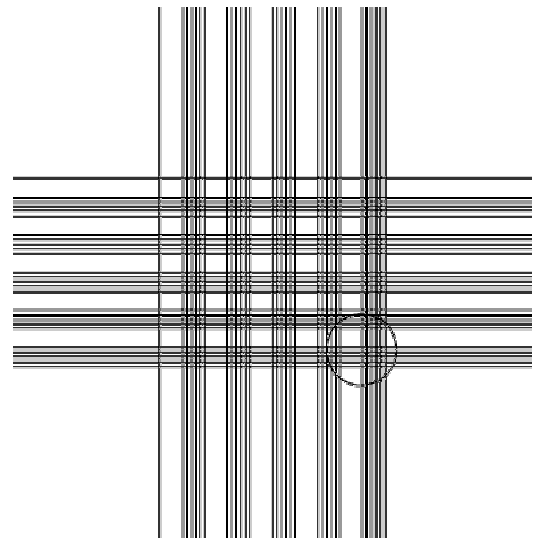


Figure I.9.a : Vue du gravage

On utilise donc pour compter

- 25 rectangles de 0,2x0,25 mm divisés en 20 carrés de 0,05 mm de côté (ces rectangles sont appelés "périmètres de comptage"). Chaque périmètre a donc un volume de 0,01 mm³ soit 10⁻⁵ ml.
- La totalité de la cellule, soit 100 rectangles de 0,2x0,25 mm, dont certains sont divisés horizontalement, verticalement, les deux ou pas du tout. Le volume de la cellule est de 1 mm³ soit 10⁻³ ml.

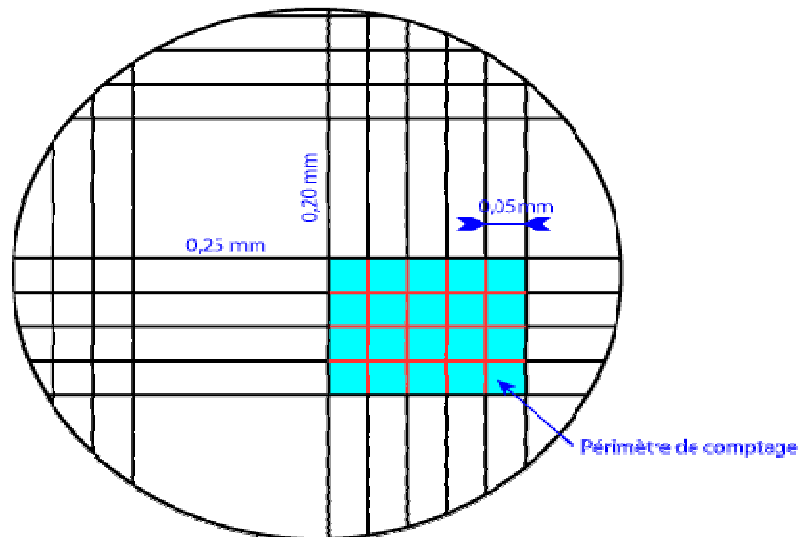


Figure I.9.b : Détail de la cellule de Malassez

Principe

On commence tout d'abord par humecter les bords latéraux sur lesquels va reposer la lamelle, elle doit rester collée à la lame. Ensuite l'échantillon est introduit à l'aide d'une pipette pasteur dans l'espace créé entre la lame et la lamelle par capillarité en évitant tout débordement vers les rigoles. Les algues mobiles sont tuées avec une goutte de formol dans l'échantillon.

La lame est placée sous le microscope optique, avec un grossissement de 40, on ne comptera les cellules que dans 10 des 25 rectangles non contigus pris au hasard dans la cellule.

On totalise le nombre de cellules présentes dans chaque rectangle, arbitrairement, il est convenu de ne tenir compte que des cellules positionnées sur les côtés droits et inférieurs.

On fait ensuite la somme des cellules observées dans chaque rectangle, on divise ce nombre par 10 (nombre de rectangles comptés), on obtient ainsi le nombre de cellules par rectangle, il suffit de multiplier le nombre obtenu par 10^5 pour connaître le nombre d'entités cellulaires par millilitre. [25]

I.3.3. mesure de taux de chlorophylle

Le phytoplancton de l'eau de mer est évalué par la mesure de la chlorophylle (chlorophylle a), par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

Principe

La chlorophylle a après extraction de l'eau de mer par filtration et sa solubilisation dans l'acétone à 90%, présente une absorbance à 664 nm. [45]

Un volume de 500ml d'eau de mer est filtré sur membrane de cellulose 0.45µm, recouverte d'une solution de carbonate de magnésium (environ 1ml), pour éviter l'acidification du phytoplancton. La membrane filtrante est ensuite introduite dans un tube contenant 15ml d'acétone 90%, après agitation pour dissoudre le filtre, le tube est placé à l'obscurité et au frais pendant 5 heures, de façon à permettre l'extraction de la chlorophylle, puis centrifugé à 4000 trs/min pendant 5 min.

La densité optique est mesurée pour le surnageant à différentes longueurs d'ondes, 750, 664, 647, 630 nm. Après avoir réglé l'appareil sur la solution d'acétone.

Expression des résultats

La lecture effectuée à 750 nm est soustraite des 3 autres valeurs, soit :

- E₁ la mesure à 664 nm après correction.
- E₂ la mesure à 647 nm après correction.
- E₃ la mesure à 630 nm après correction.

$$\text{chlorophylle } a = (11.85 \times E_1 - 1.54 \times E_2 - 0.08 \times E_3) \times \frac{V}{l \times V_g}$$

La teneur en chlorophylle a exprimée en µg.l⁻¹

V : volume d'acétone (ml)

l : longueur du trajet optique (cm)

V_g : volume d'eau de mer filtré (l)

I.3.4. Test de contamination bactérienne

Cette analyse a pour but la mise en évidence des bactéries présentes dans le milieu, en cas de contamination lors des manipulations. L'ensemencement se fait sur milieu solide en utilisant la gélose nutritive.

On ensemence 1 ml a partir de la solution d'électrolyte dans chaque boîte de pétri, ensuite ces dernières sont incubées a 37°c pendant 48 heures.

I.4. ETUDE DE L'ETAT DE SURFACE ET DU BIOFILM

I.4.1. Observation des aciers par microscopie électronique a balayage (MEB)

Après l'immersion, les échantillons subissent un dessalage, dans des bains successifs d'eau de mer stérilisée et d'eau distillée à salinité décroissante (100%, 75%, 50%, 25%, 0%) pendant 10 min chacun. Pour éviter la destruction des cellules. La déshydratation de l'échantillon, nécessaire avant l'analyse est réalisée en plongeant l'échantillon dans plusieurs bains successifs dont la concentration en éthanol augmente (0%, 30%, 50%, 70%, 90%, 100%). [26]

Après séchage à l'air, les échantillons sont ensuite métallisés par une fine couche de platine. L'observation est effectuée sur un microscope électronique à balayage.

Cette technique nous permettra de mettre en évidence la formation du biofilm d'algues ainsi que les taux de recouvrement des échantillons d'acier.

- **Description du MEB**

La microscopie électronique à balayage occupe une place privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner des renseignements sur l'échantillon relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles. [27]

Principe

C'est une technique de microscopie électronique, basée sur le principe des interactions électrons-matière, capables de produire des images de la surface a l'échelle microscopique. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par un

détecteur qui permet de reconstruire une image de la surface. L'intensité des émissions varie d'un point à un autre de l'échantillon et apporte des informations localisées.

Le MEB est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon et déplacé ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. [28]



Figure I.10 : microscope électronique a balayage

I.4.2. Détermination de la masse du biofilm formé

Des échantillons d'acier préparés et pesés au préalable, ont servi au suivi du poids du biofilm formé, en faisant une immersion dans une solution d'eau de mer inoculée aux algues, après une période de (3, 6 et 10 jours) les échantillons sont retirés, traités (dessalage et déshydratation), séchés puis mis au dessiccateur avant de les peser.

Le poids du biofilm formé représente la différence de masses pour chaque échantillon. Les masses sont pesées au moyen d'une balance à une précision de 10^{-6} g, de marque METTLER TOLEDO.

I.4.3. Observation pas microscope métallographique

Afin de caractériser l'état de surface des aciers après immersion, un examen métallographique est effectué au moyen d'un microscope métallographique de marque OLYMPUS, GX71.

Principe de microscope métallographique

La différence entre le microscope métallographique et le microscope normal en biologie, touche principalement le système d'illumination. A cause de l'opacité des métaux, le microscope métallographique ne reçoit dans son oculaire que de la lumière réfléchie par l'échantillon, ce qui demande une construction particulière. [46]

Le microscope (figure I.11) est essentiellement constitué d'un objectif Ob qui forme de l'objet O une image réelle agrandie, appelée image intermédiaire I_i , qui se situe par rapport au plan focal de l'objectif à une distance L déterminant la longueur du tube optique. Le rapport entre les dimensions linéaires de l'image intermédiaire et de l'objet est le grossissement propre de l'objectif. L'image intermédiaire grossie à son tour par l'oculaire Oc , peut être :

- Soit observée virtuellement par l'œil en I_v ;
- Soit projetée réellement sur un verre dépoli ou sur une plaque photographique en I_r .

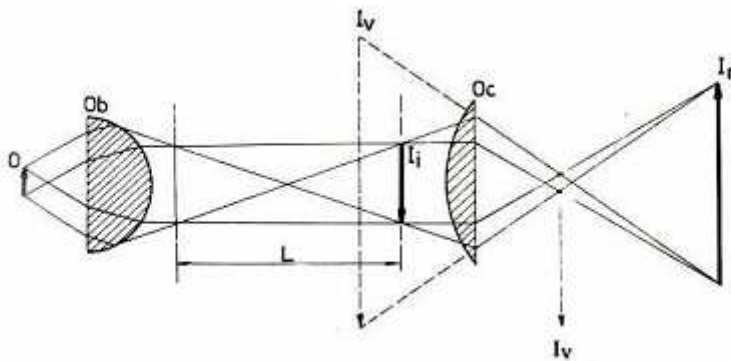


Figure I.11 : principe de fonctionnement d'un microscope métallographique



Figure I.12 : microscope métallographique

L'examen métallographique a pour but principal la mise en évidence de la structure et l'état de surface de l'échantillon.

I.4.4. Détermination de la perte de masse

Après l'immersion dans l'eau de mer, les échantillons d'acier au carbone sont recouverts d'une couche d'oxyde, pour estimer les altérations causées par la corrosion on détermine la perte de masse.

Pour cela des échantillons d'acier sont préparés de la même manière que précédemment (I.4.1) ensuite pesés.

Après l'immersion, les échantillons subissent un décapage avec une solution d'acide chlorhydrique et d'inhibiteur. La composition de cette solution est donnée en annexe I.3. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée puis mis dans un dessiccateur avant d'être pesés.

La perte de masse représente la différence du poids des échantillons avant et après décapage.

Chapitre II

Résultats & Discussions

II.1. Caractérisation de l'eau de mer

Les paramètres physicochimiques et biologiques caractérisant l'eau de mer utilisée pour l'étude des aciers, inoxydable 316L et au carbone X70, sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Paramètres caractérisant l'eau de mer :

Eléments	Echantillons d'eau de mer	
	Acier inoxydable	Acier au carbone
PH	8.26	7.93
COT	5.32	4.86
Cations (mg/l)		
Na ⁺	1873.83	2652.00
K ⁺	663.00	501.00
Ca ²⁺	321.92	346.65
Mg ²⁺	350.20	443.60
Ba ²⁺	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.00	0.00
Total (mole/l)	143.36	181.96
Anions (mg/l)		
HCO ₃ ⁻	161.04	137.83
CO ₃ ⁻²	0.00	0.00
SO ₄ ⁻²	2685.58	2331.60
Cl ⁻	24570.27	29925.00
Total (mole/l)	751.54	894.81
Présence des algues	Test positif	Test positif

L'analyse des éléments minéraux montre que ces eaux sont riches en ions Cl^- , ce qui les rend très conductrices. On constate aussi que la teneur en ions Na^+ est élevée par rapport aux autres éléments cationiques tels que, Mg^{++} , K^+ et Ca^{2+} , mais elle est inférieure à la teneur en ions SO_4^{2-} , ce qui n'est pas conforme à la composition d'une eau de mer [16], cela est dû à des erreurs de manipulation.

On remarque aussi le test positif de la culture des algues sur milieu nutritif, qui indique la présence des algues dans ces eaux de mer.

II.2. Évolution des paramètres physicochimiques et biologiques de la solution d'eau de mer

II.2.1. Évolution du pH

L'évolution du pH des deux solutions d'immersion est représentée dans la figure (II.1), et les résultats de mesure sont résumés dans le tableau 1 en annexe II.3.

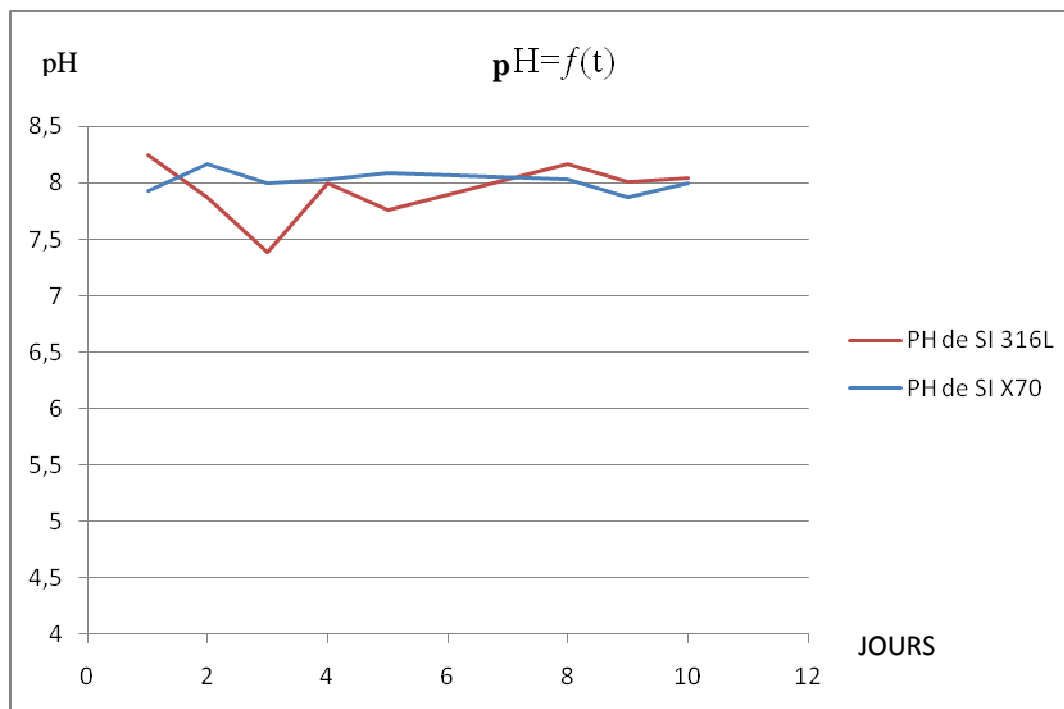


Figure II.1: Graphe représentant l'évolution du pH des solutions d'immersion, en fonction du temps.

Le pH varie entre 8.25 et 7.39 pour la solution SI 316L. Et entre 8.17 et 7.87 pour la solution SI X70, comme valeur maximale et minimale respectivement. Ces variations sont dues aux micro-algues qui consomment le CO_2 dissous dans le phénomène de la photosynthèse, en présence de lumière. Il en résulte une augmentation du pH du milieu d'immersion par une modification de l'équilibre carbonaté de l'eau. Une baisse du pH de la solution est observée, due à l'acidification du milieu causée par le dégagement du CO_2 issu de l'activité respiratoire intensifiée en l'absence de lumière.

II.2.2. Évolution de l'oxygène dissous

Les mesures de l'oxygène dissous sont données dans le tableau 2 en annexe II.3.

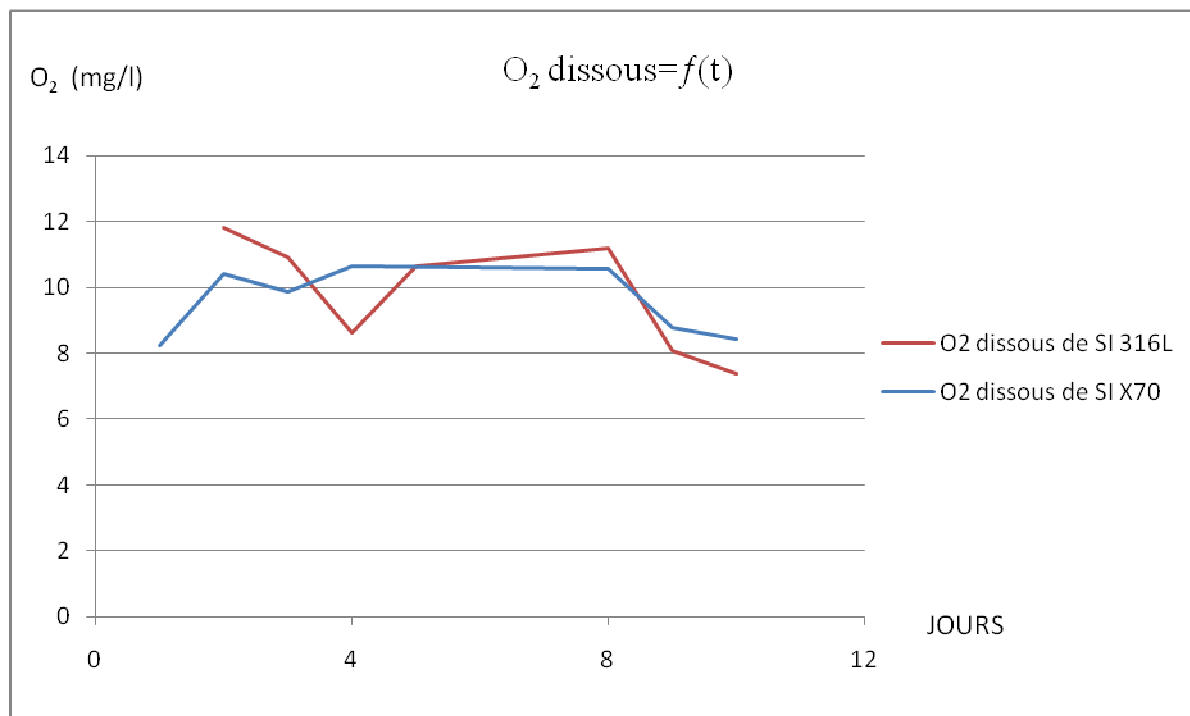


Figure II.2: Graphe représentant les variations de l'oxygène dissous dans les solutions d'immersion, en fonction du temps.

Les variations des teneurs d'oxygène dissous sont dues aux activités des microorganismes dans la solution, la photosynthèse en présence de lumière, conduisant à une production d' O_2 donc une augmentation de l' O_2 dissous. La respiration est intense à l'obscurité, ce qui induit une diminution de l' O_2 dissous. L'injection de l'air a aussi une influence sur la teneur d'oxygène dissous. La solution étant saturée, les variations ne sont pas très visibles.

II.2.3. Évolutions de la conductivité

Les mesures de la conductivité des deux solutions sont résumées dans le tableau 3 en annexe II.3.

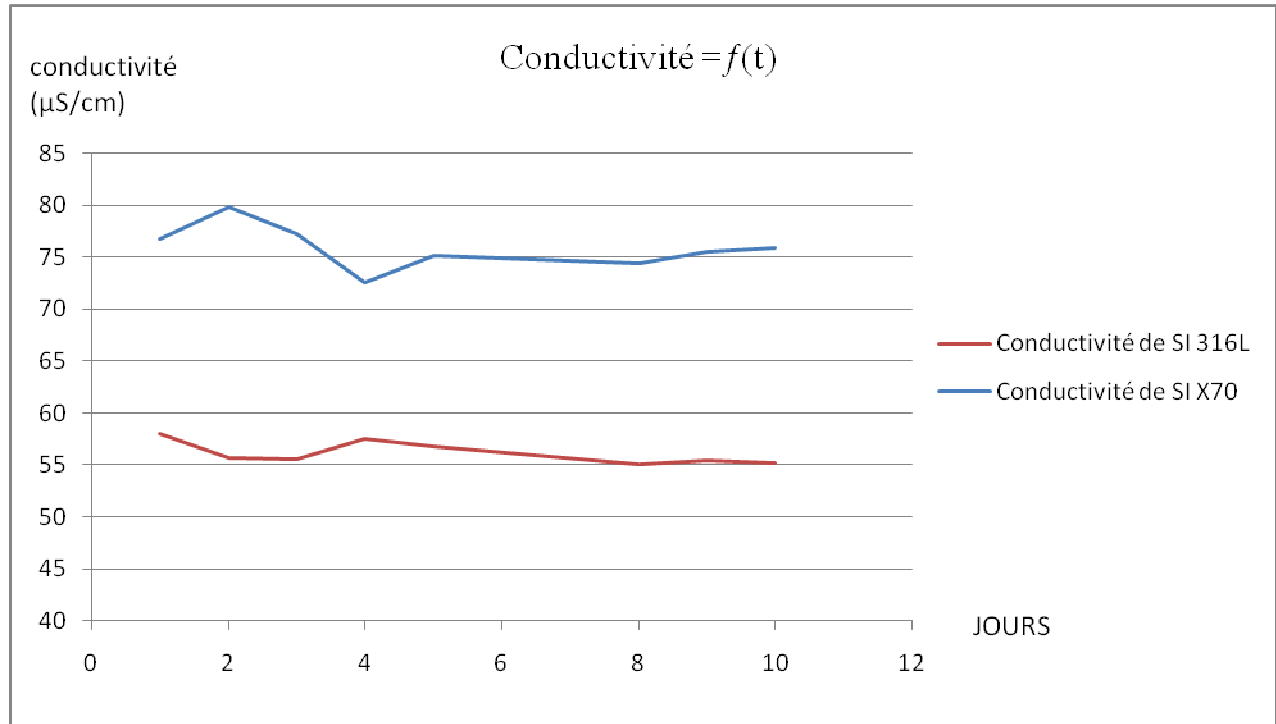


Figure II.3: Graphe représentant les variations de la conductivité des solutions d'immersion, en fonction du temps.

L'acier immergé est sujet à des réactions électrochimiques de corrosion, ces dernières libèrent de nombreux ions entraînant une dissolution du métal. La présence de ces ions explique les variations de la conductivité de la solution.

On constate une stabilisation de la valeur de la conductivité, qui peut être définie par la formation du biofilm, ralentissant ainsi le phénomène de corrosion.

La valeur moyenne de la conductivité de la solution SI X70 est nettement plus élevée que celle de la solution SI 316L, probablement due au phénomène de dissolution du métal, qui est plus important dans le cas de l'acier au carbone, contrairement à l'acier inoxydable.

II.2.4. Etude de croissance des algues

II.2.4.1. Estimation de la masse algale inoculée

La récupération des algues se fait par filtration à partir d'eau de mer naturelle, le volume d'eau filtrée pour la préparation de chaque solution d'immersion est de 3 litres.

Les pesées des filtres, avant et après filtration (séchés), ainsi que la masse totale des algues, sont données dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : masse totale des algues

	SI 316L	SI X70
Masse du filtre vide	0.087	0.113
Masse du filtre après filtration	0.143	0.157
La biomasse algale	0.858	0.942

Donc la concentration des algues dans les solutions d'immersion est de :

Pour l'acier inoxydable 316L, 0.858g/l.

Pour l'acier au carbone X70, 0.942g/l.

II.2.4.2. Dénombrement des algues

Le comptage quotidien des algues des solutions d'immersion, au moyen de la cellule de malassez et sous microscope optique, a permis de tracer les courbes de croissance des algues dans les deux solutions d'immersion, elles sont représentées sur le graphe suivant :

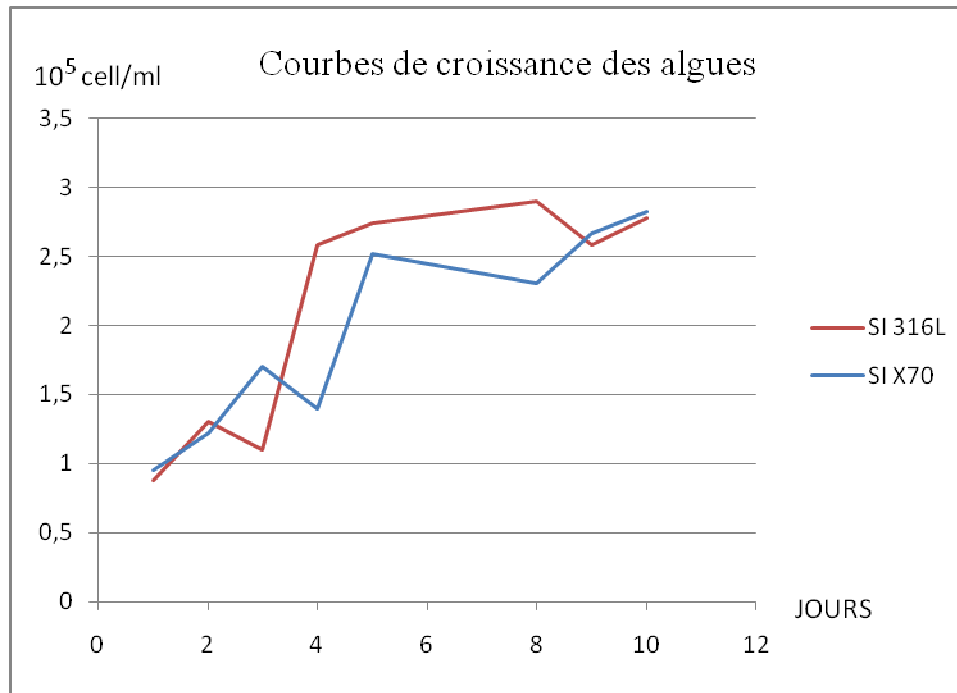


Figure II.4: Graphe représentant les courbes de croissance des algues pour les solutions d'immersion, en fonction du temps.

D'après les courbes de croissance, on constate une augmentation considérable du nombre de cellules algales présentes dans les deux solutions, c'est une croissance rapide car le nombre de cellules s'est doublé au bout de 4 jours.

La biomasse algale cultivée est estimée par le comptage cellulaire en fonction du temps, et par la densité optique de la chlorophylle au bout de 10 jours.

Les détails des résultats du dénombrement des cellules algales est donné dans tableau 4 en annexe II.3.

II.2.4.3. Taux de chlorophylle

La lecture des densités optiques des différents pigments de chlorophylle est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : Densités optiques

	Chlorophylle a $\lambda= 664$	Chlorophylle b $\lambda= 647$	Chlorophylle c $\lambda= 630$
SI 316L	$E_1= 0.024$	$E_2= 0.024$	$E_3= 0.023$
SI X70	$E_1= 0.025$	$E_2= 0.027$	$E_3= 0.024$

A l'aide de l'équation suivante, on a pu calculer la teneur en chlorophylle a.

$$\text{Chlorophylle a } (\mu\text{g/l}) = (11.85 E_1 - 1.54 E_2 - 0.08 E_3) \times \frac{V}{l \times Vg}$$

La teneur en **Chlorophylle a** pour la solution d'immersion de l'acier inoxydable SI 316L est de 0.98 $\mu\text{g/l}$

La teneur en **Chlorophylle a** pour la solution d'immersion de l'acier au carbone SI X70 est de 1.01 $\mu\text{g/l}$

II.2.4.4. Test d'axénisation

Afin de s'assurer que le milieu d'immersion n'est pas contaminé par des bactéries, une culture sur gélose nutritive est effectuée après les immersions.

Tous les résultats des tests de contaminations étaient négatifs, car aucune colonie bactérienne n'a été observée après une incubation de 48 heures.

On conclue que les concentrations des antibiotiques et les mesures de stérilisation ont été efficaces pour prévenir des contaminations par les bactéries.

II.3. Etude électrochimique des aciers

II.3.1. Etude électrochimique de l'acier inoxydable 316L

- **Potentiel d'abandon en fonction du temps $E_{\text{corr}}=f(t)$**

Le suivi temporel du potentiel à l'abandon par la méthode potentiocinétique permet d'avoir une première idée sur le comportement de la surface de l'acier inoxydable vis-à-vis le milieu d'étude.

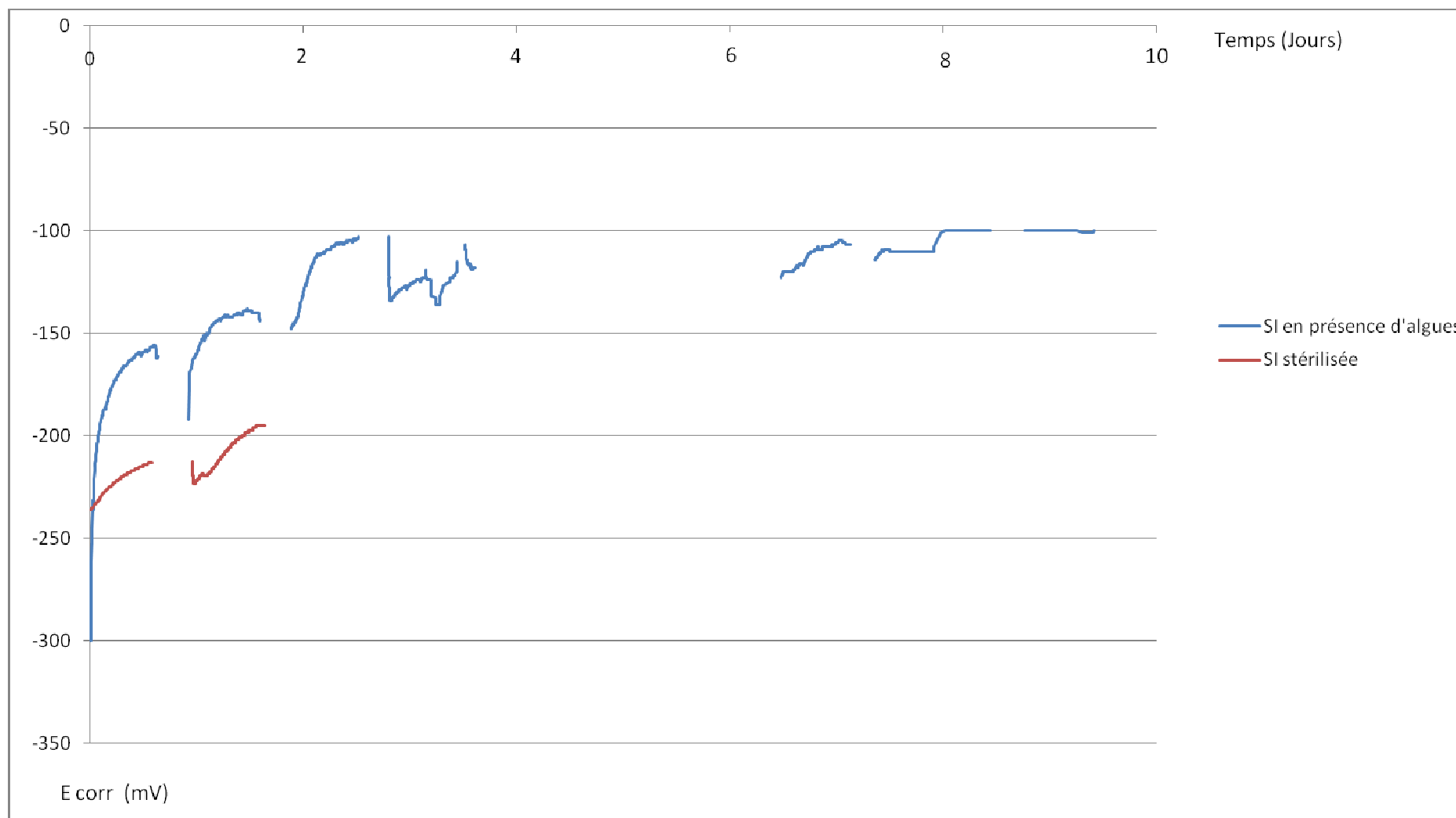


Figure II.5 : graphe représentant l'évolution du potentiel de l'acier inoxydable 316L en fonction du temps, dans l'eau de mer en présence des algues, et dans l'eau de mer stérilisée (Blanc).

La figure (II.5) représente l'évolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps, de l'acier inoxydable immergé dans l'eau de mer naturelle en présence des algues et dans l'eau de mer stérilisée.

L'échantillon de l'acier inoxydable immergé dans l'eau de mer inoculée avec des algues, voit son potentiel de corrosion libre augmenter au cours du temps. Dès les premiers instants de son immersion, on constate un accroissement très net de la valeur du potentiel, en effet, ce dernier varie de (-300 mV) jusqu'à atteindre une valeur de (-163 mV) après 24 heures d'immersion. La valeur la plus élevée est de (-100 mV) et atteinte après 10 jours d'immersion.

L'évolution du potentiel libre est due à deux phénomènes simultanés :

- L'Anoblissement du métal, qui est le décalage du potentiel à l'abandon vers des valeurs plus positives.
- Formation d'une fine couche de biofilm.

L'échantillon de l'acier inoxydable immergé dans l'eau de mer naturelle stérilisée a un potentiel qui augmente, mais a des valeurs inférieures à celles obtenues dans l'eau de mer en présence des algues. Dès son immersion, le potentiostat affiche un potentiel de (-236 mV), ce dernier augmente jusqu'à atteindre une valeur de (-180 mV) après deux jours d'immersion.

Dans l'eau de mer stérilisée, l'acier inoxydable prend un potentiel libre de (-180 mV), plus faible que celui obtenu dans l'eau de mer inoculée avec des algues (-143 mV), pour la même durée d'immersion.

- **Impédance**

Cette technique est utilisée pour la caractérisation des propriétés des matériaux et de leurs interfaces. Elle nous donne des informations d'une part sur le comportement de l'interface métal/solution en fonction du temps d'immersion. Et d'autre part les mécanismes des réactions électrochimiques.

Les résultats des mesures quotidiennes obtenues pour l'acier immergé dans l'eau de mer en présence d'algues, sont résumés ci-dessous :

Tableau II.4 : résistance de polarisation par la méthode d'impédance

jours	2	3	4	5	8	9	10
R_p (KOhms)	3.538	1.325	2.354	1.666	2.216	4.770	5.207

Impedance obtenue pour l'acier inoxydable immergé dans l'eau de mer naturelle stérilisée, (après un jour d'immersion)

$$R_{p\text{blanc}} = 1.235 \text{ (KOhms)}$$

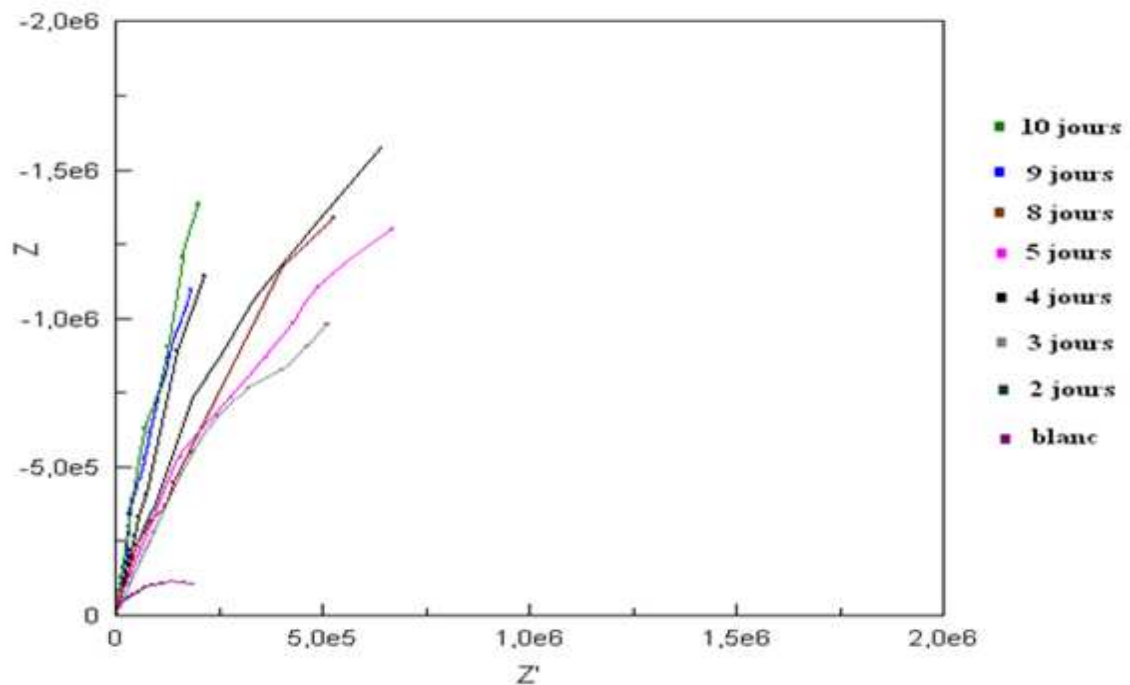


Figure II.6. : représente les courbes d'impédance obtenues pour l'acier 316L immergé dans l'eau de mer en présence des algues en fonction du temps, ainsi que l'essai dans l'eau de mer stérilisée.

Les courbes obtenues pour l'acier 316L immergé dans l'eau de mer inoculée sont assimilées à des droites avec différentes pentes en fonction du temps.

L'évolution de la résistance de polarisation (R_p) pour l'acier inoxydable immergé dans l'eau de mer inoculée avec des algues est instable, en effet la R_p chute et remonte au cours des quatre premiers jours d'immersion. Les chutes de résistance sont dues à la présence de

piqûrations, dont la figure ci-dessous les révèle. Ces dernières étant également observées en potentiocinétique $E=f(t)$, où des chutes brusques de potentiels sont déterminées.

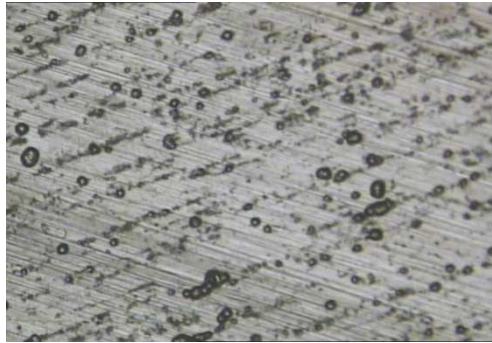


Figure II.7. : Etat de surface de l'acier inoxydable observé par microscope métallographique après dix jours d'immersion.

La figure II.7 montre des piqûrations à la surface de l'acier inoxydable, observées par un microscope métallurgique avec un grossissement de (X100). Ces piqûrations sont invisibles à l'œil nu.

Au cours des trois derniers jours, la R_p augmente avec le temps. Cette augmentation est significative de la formation du biofilm à la surface de l'acier et l'absence de piqûration. Ce résultat étant confirmé par une augmentation de potentiel libre au cours de la potentiocinétique, et de sa stabilisation à une valeur de (-100 mV). Ces trois derniers jours ne montrent aucun signe d'avancement de piqûrations.

Pour l'essai à blanc, c'est-à-dire l'échantillon d'acier inoxydable immergé dans l'eau de mer stérilisée, on a obtenu une courbe qui présente une demi boucle, avec une résistance de polarisation R_p de (1.235 KOhms) inférieure à celles obtenues pour l'immersion en eau de mer inoculée, cela est due à l'absence du biofilm.

- **Resistance de polarisation**

Des mesures quotidiennes de polarisation sont effectuées, les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.5 : résultats de la résistance de polarisation

jours	2	3	4	5	8	9	10
R_p (KOhms)	1.479	1.947	3.583	2.287	3.569	4.145	5.043

Ces résultats viennent confirmer les mesures de l'impédance, la résistance de polarisation R_p est instable pendant les premiers jours, on constate une chute de résistance considérable au cinquième jour due aux piqûres, ce résultat étant également observé en potentiocinétique car on remarque une chute brusque de potentiel libre au quatrième jour.

Les courbes de polarisation sont données en annexe II.1

- **La polarisation potentiodynamiques (La méthode d'extrapolation des droites de Tafel)**

Le but de cette technique est de comparer, le comportement de l'acier à la corrosion dans les deux milieux, stérilisé et inoculé aux algues, et à différents temps d'immersion.

Le tableau suivant résume les paramètres calculés à partir des courbes de polarisation (Tafel)

Tableau II.6 : paramètres caractérisant les courbes de polarisation

échantillons	E_{corr}/ESC (mV)	I_{corr} (µA)	Pente anodique	Pente cathodique
316L blanc	-228.0	19.27	109.6 10 ⁻³	106.60 10 ⁻³
316L 1 Jr	-197.4	38.26	357.1 10 ⁻³	89.48 10 ⁻³
316L 10Jrs	-165.9	16.09	408.7 10 ⁻³	98.38 10 ⁻³

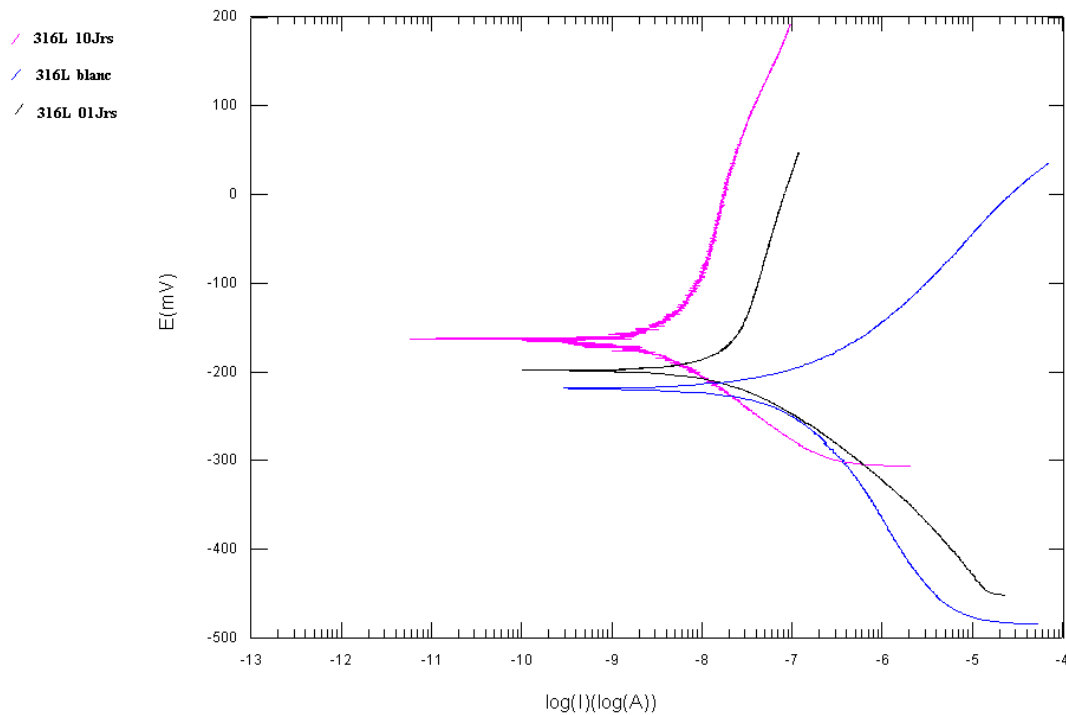


Figure II.8 : représente les courbes de polarisation (Tafel) pour l'acier inoxydable 316L.

En comparant les trois courbes de polarisation on constate :

- Changement de la pente anodique par rapport à la solution et le temps d'immersion.
- La pente cathodique est identique pour les deux milieux et pour les différents temps d'immersion.
- Déplacement des courbes vers les valeurs positifs du potentiel

Changement de la pente anodique est caractéristique d'apparition d'un courant de diffusion anodique, c'est-à-dire que la vitesse de diffusion anodique est inférieure à la vitesse de diffusion cathodique. L'apparition d'un courant de diffusion est caractéristique de la formation d'un biofilm

L'augmentation du potentiel vers des valeurs plus positives montre que l'acier s'anoblit.

II.3.2. Etude électrochimique de l'acier au carbone X70

- **Potentiel libre en fonction du temps $E=f(t)$**

L'évolution du potentiel libre en fonction du temps, de l'acier au carbone X70 immergé dans l'eau de mer en présence d'algues, ainsi que dans l'eau de mer stérilisée, est représentée sur la figure (II.10)

On constate que le potentiel à l'abondant diminue dans les deux premières jours, en effet il varie d'une valeur de (-539 mV) jusqu'à atteindre (-693 mV) au bout de 39 heures d'immersion, pour l'acier X70 en présence des algues. Et de (-642 mV) jusqu'à une valeur de (-721 mV) pour le X70 immergé dans l'eau de mer stérilisée. Cette évolution est significative de la corrosion de l'acier au carbone. C'est le phénomène de retour à l'état naturel, (oxydation du fer). Mais on remarque que les potentiels obtenus pour l'acier immergé en présence d'algues sont plus élevés que ceux mesurés pour l'acier immergé dans l'eau de mer stérilisée.

Au cours du troisième jour d'immersion en présence des algues, on remarque une légère augmentation du potentiel libre et tendance vers des valeurs plus positives, ensuite il atteint un palier stable à une valeur de (-677 mV) au-delà du huitième jour d'immersion. Ce phénomène est traduit par la formation d'un film passif (couche d'oxydes) et/ou biofilm qui peut limiter la corrosion du métal.



Figure II.9 : présente un échantillon d'acier au carbone X70 après dix jours d'immersion.

On peut voir sur cette figure la corrosion causée par le milieu d'immersion ainsi que le biofilm formé.

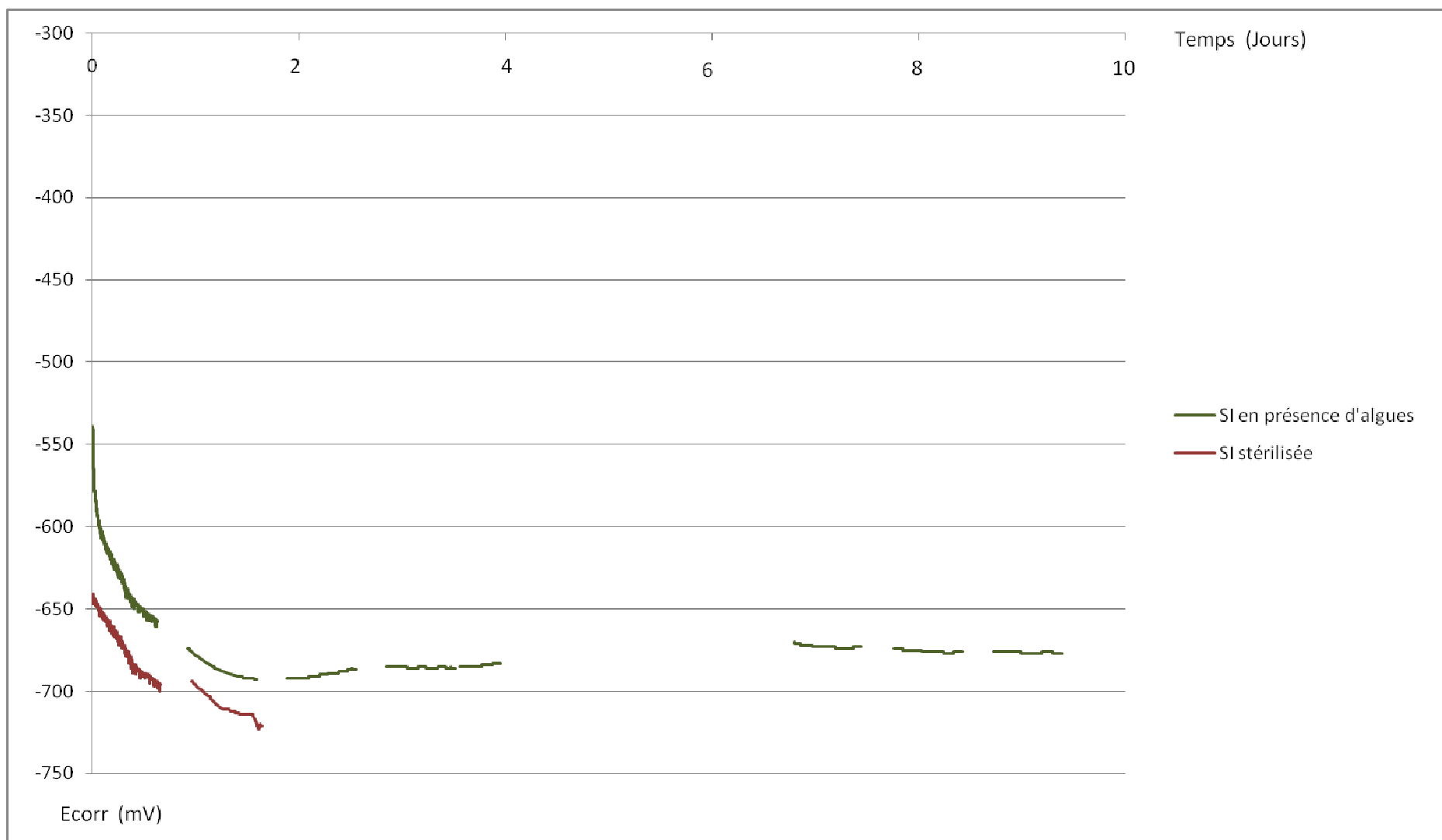


Figure II.10 : graphe représentant l'évolution du potentiel a l'abondant de l'acier au carbone en fonction du temps, dans l'eau de mer en présence d'algues et l'eau de mer stérilisée (blanc).

- L'impédance

Les résultats des mesures d'impédance sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.7 : La résistance de polarisation par la méthode d'impédance

jours	2	3	4	5	8	9	10
R_p (Ohms)	207.9	410.7	513.9	516.2	333.9	519.9	699.2

Impedance obtenue pour l'acier inoxydable immergé dans l'eau de mer naturelle stérilisée, (après un jour d'immersion)

$$R_{p\text{blanc}} = 1.235 \text{ (KOhms)}$$

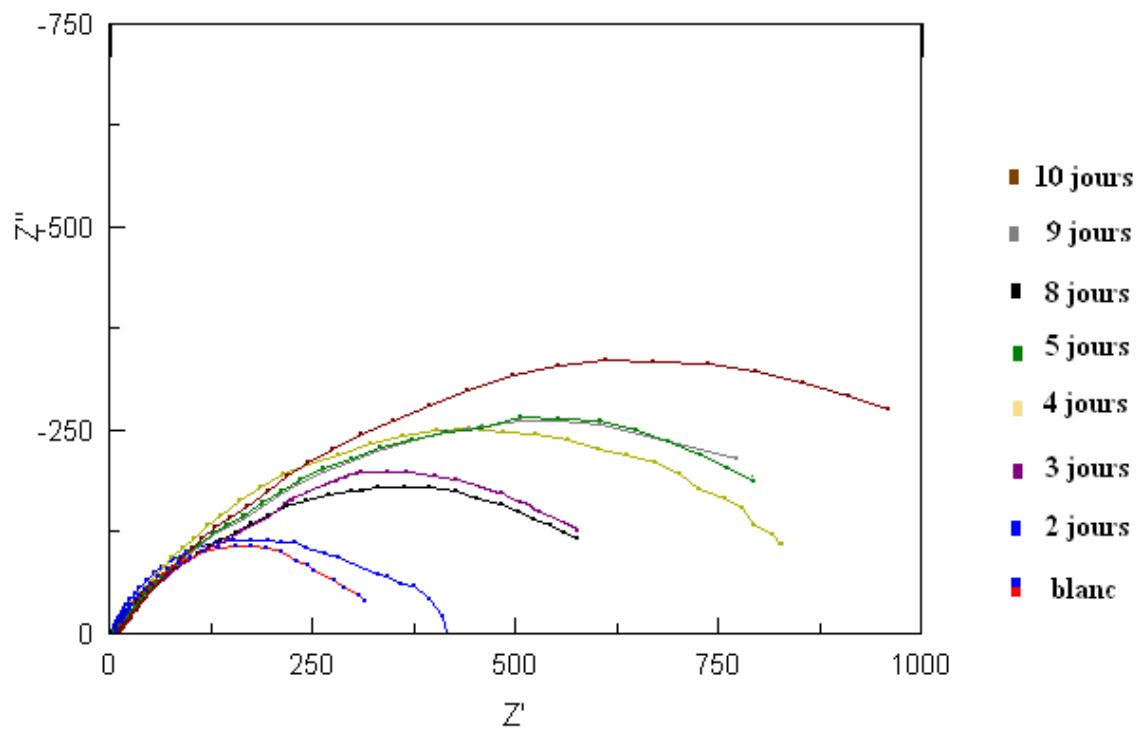


Figure II.11 : représente les courbes d'impédance obtenues pour l'acier X70 immergé en présence des algues en fonction du temps, ainsi que l'essai dans l'eau de mer stérilisée.

D'après les résultats obtenus, on a une augmentation de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps, celle-ci est due à la formation du biofilm.

On constate une chute de R_p au bout du huitième jour, due à l'arrachement ou destruction partielle du biofilm (mauvaise manipulation). La résistance du biofilm est caractéristique de la pénétration des ions agressifs de la solution à travers les pores du biofilm.

On constate que la résistance de polarisation augmente à nouveau, cette augmentation est expliquée par la formation d'une nouvelle couche de biofilm détruite auparavant, donc les ions ont plus de difficultés à diffuser à travers les pores du biofilm.

Pour l'essai à blanc, c'est-à-dire l'échantillon d'acier X70 immergé dans l'eau de mer stérilisée, on a obtenu une résistance de polarisation R_p de (188.4 Ohms) inférieure à celles obtenues pour l'immersion en eau de mer inoculée, cela peut être expliqué par l'absence du biofilm.

- **La résistance de polarisation**

Les valeurs de la résistance de polarisation calculées directement des tracés sont données dans le tableau suivant :

Tableau II.8 : La résistance de polarisation

jours	2	3	4	5	8	9	10
R_p (Ohms)	298.7	443.5	515.3	551.1	344.6	583.6	745.0

On constate aussi une augmentation de la résistance de polarisation, due à la formation du biofilm, ce qui coïncide aussi avec les résultats de R_p obtenues par la méthode de l'impédance.

Les courbes de résistance de polarisation sont données en annexe II.2.

- La polarisation potentiodynamiques (La méthode d'extrapolation des droites de Tafel)

Les paramètres tirés des différentes courbes de polarisation sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II.9 : Paramètres caractérisant les courbes de polarisation

échantillons	$E_{\text{corr/ESC}}$ (mV)	I_{corr} (μA)	Pente anodique	Pente cathodique
X70 blanc	-820.0	35.19	$79.61 \cdot 10^{-3}$	$152.7 \cdot 10^{-3}$
X70 1 Jr	-739.5	30.04	$78.53 \cdot 10^{-3}$	$149.4 \cdot 10^{-3}$
X70 10Jrs	-714.2	28.02	$76.48 \cdot 10^{-3}$	$390.7 \cdot 10^{-3}$

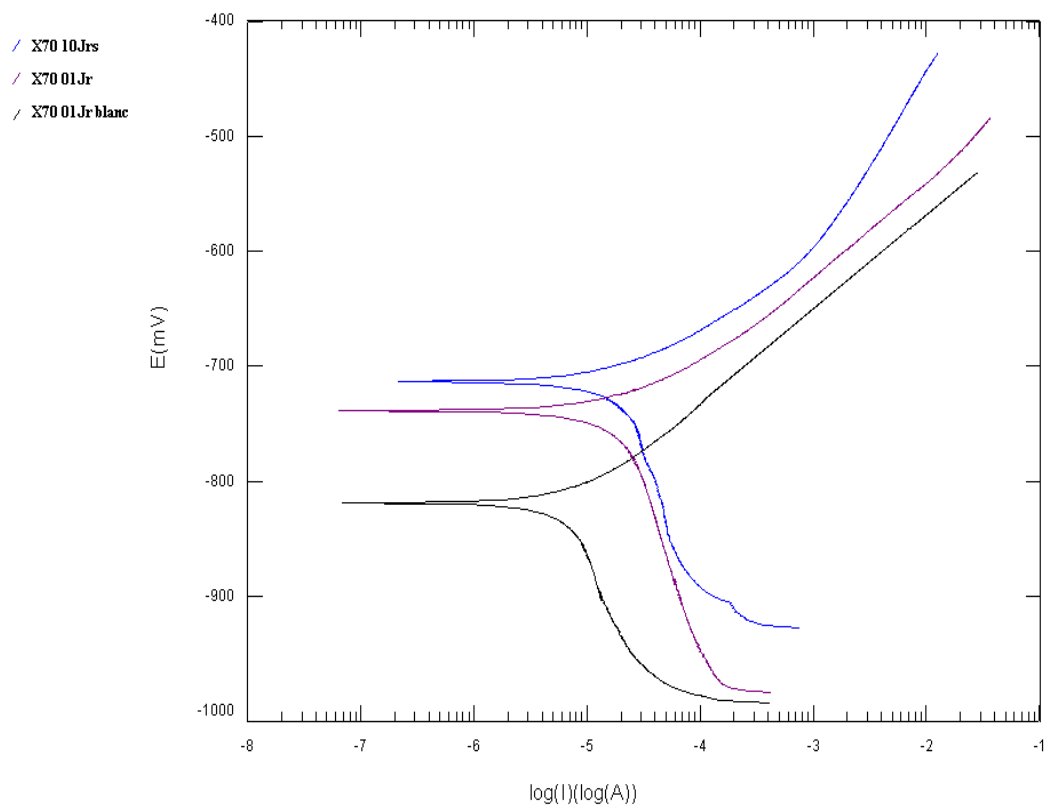


Figure II.12 : représente les courbes de polarisation (Tafel) pour l'acier au carbone X70.

En comparant les trois courbes de polarisation, on remarque que :

- Les pentes anodiques sont identiques.
- Changement des pentes cathodiques, par rapport aux solutions et au temps d'immersion.
- Déplacement des courbes vers les valeurs positives du potentiel.

Changement de la pente cathodique donc apparition d'un courant de diffusion cathodique donc la vitesse de diffusion cathodique est inférieure à celle de diffusion anodique.

Des études sur le comportement des aciers au carbone dans les milieux alcalins montrent l'existence d'une diffusion au niveau de la cathode, qui s'est accentuée par la présence du biofilm

On constate aussi le décalage des courbes de polarisation vers des valeurs plus élevées de potentiel, on conclue l'anoblissement du métal.

Conclusion

D'après l'évolution du potentiel à l'abandon, on constate que les deux aciers se comportent très différemment quand ils sont immergés dans l'eau de mer en présence des algues. En effet, le potentiel d'acier inoxydable augmente rapidement avec le temps, d'une valeur de (-300 mV) et se stabilise au bout de huit jours, jusqu'à atteindre (-100 mV) au dixième jour. Contrairement à celui de l'acier au carbone, qui diminue de (-539 mV) à (-693 mV) dans les deux premiers jours, ensuite il augmente légèrement pour se stabiliser à une valeur de (-677 mV) au bout de dix jours.

Le suivi du potentiel libre des deux aciers dans une solution exempt d'algues, c'est-à-dire l'eau de mer stérilisée, pendant deux jours, a permis de montrer d'une part que le potentiel de l'acier inoxydable augmente avec le temps (il varie de -236 à -180 mV), tandis que celui de l'acier au carbone diminue (il varie de -642 à -721 mV), et d'autre part que les potentiels obtenus sont inférieurs, comparés à ceux mesurés lors de l'immersion dans l'eau de mer en présence des algues. (-163 et -693 mV, respectivement).

La lumière (alternance nuit et jour) n'a pas d'influence sur l'évolution du potentiel des aciers, car on n'a pas obtenu une différence lors du changement de la photopériode.

L'utilisation des méthodes d'impédance et de résistance de polarisation a permis de conclure que la résistance du biofilm varie avec son épaisseur, en effet, quand l'épaisseur du biofilm augmente, la résistance est plus élevée, donc les ions agressifs ont plus de difficultés à diffuser à travers les pores du biofilm formé.

II.4. Etude de l'état de surface

II.4.1. Observation par microscopie électronique a balayage

Les aciers immergés dans l'eau de mer sont colonisés par les microorganismes présents dans le milieu en formant un biofilm a la surface. Des observations sont réalisées au microscope électronique à balayage (MEB), afin de visualiser la colonisation de la surface des échantillons par les microorganismes et la formation du le biofilm.

Les aciers observés ont été immergés dans l'eau de mer inoculée avec des algues marines.

La figure (II.13) représente des observations des échantillons d'aciers 316L et X70 avant immersion, pour pouvoir voir les modifications au niveau des surfaces.

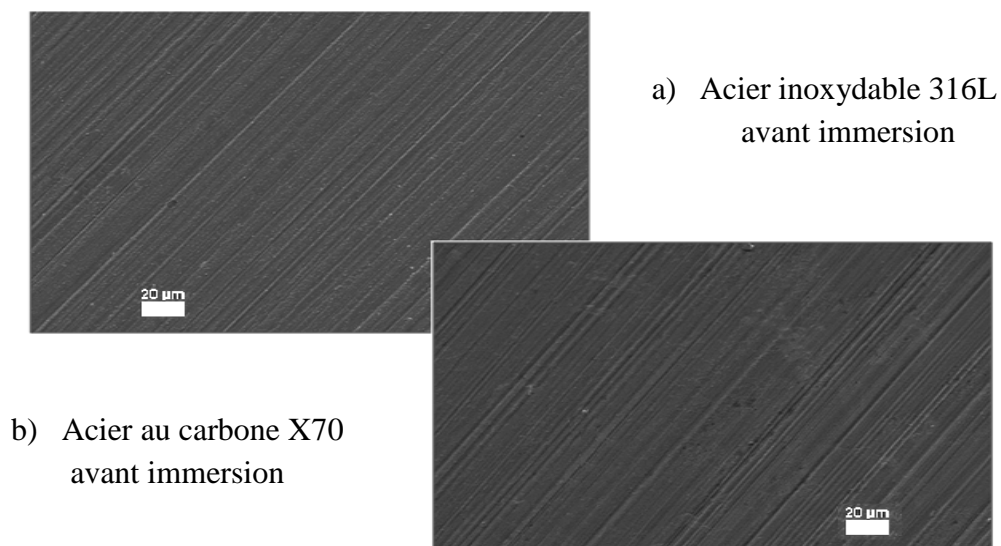


Figure II.13 : échantillons d'aciers 316L et X70 avant immersion.

La figure (II.14) présente des observations réalisées sur un échantillon d'acier inoxydable immergé pendant 3 jours dans l'eau de mer inoculée avec des algues marines. Une vue de

l'ensemble de l'échantillon est présentée dans (2-a). Des dépôts organiques ont adhéré et peu de microorganismes sont présents (2-b).

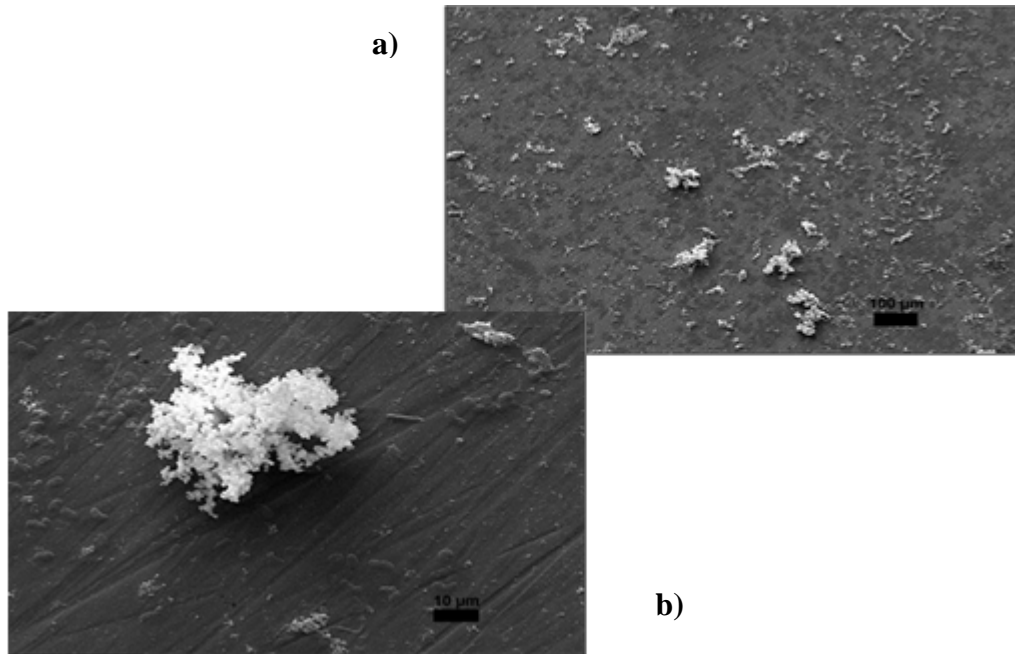


Figure II.14 : échantillon d'acier inoxydable après 3 jours d'immersion.

La figure suivante présente des observations réalisées sur l'acier au carbone après 3 jours d'immersion dans l'eau de mer inoculée avec des algues.

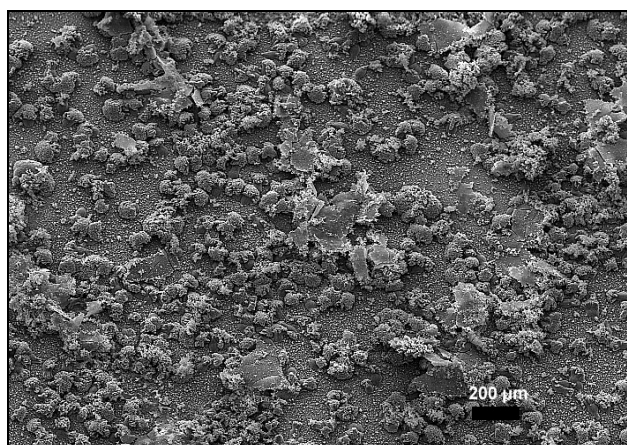


Figure II.15 : vue globale de l'échantillon d'acier au carbone après 3 jours d'immersion. On peut observer sur cette figure la colonisation de la surface par les micro-algues.

De nombreuses structures d'origine biologique font partie du biofilm et qui ont commencé à coloniser la surface de l'acier. En particulier, on trouve les diatomées.

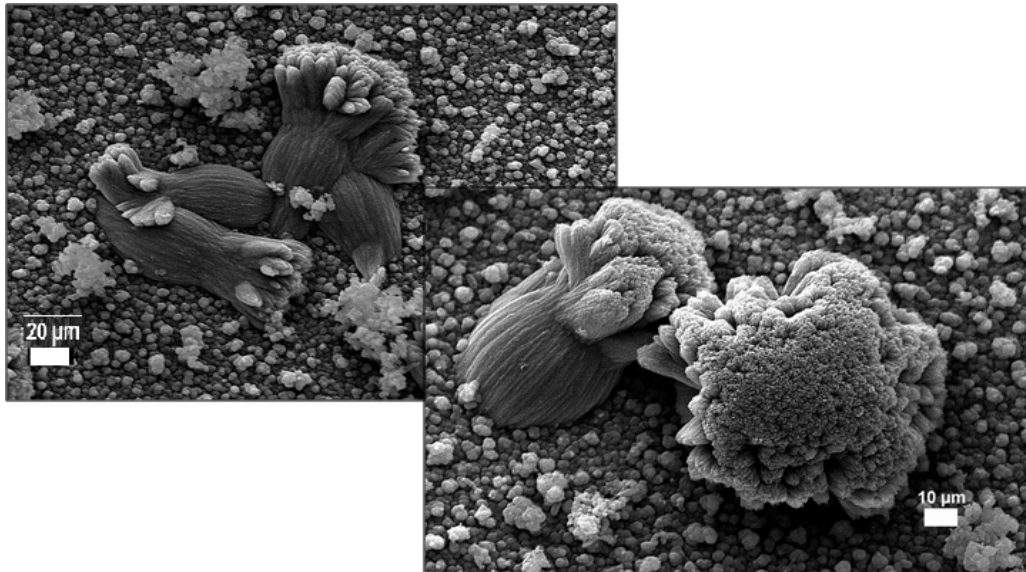


Figure II.16 : micro-algues adhérant à la surface de l'acier au carbone.

Une couche d'oxyde est observée sur la surface de l'acier au carbone, la figure (II.17) le révèle.

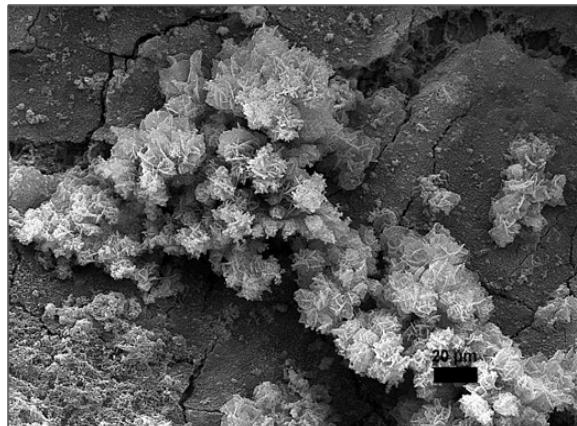


Figure II.17 : produits de corrosion.

Les observations de la surface des échantillons d'acier inoxydable immergés pendant une durée plus longue (6 et 10 jours) sont visibles sur les figures (II.18, 19).

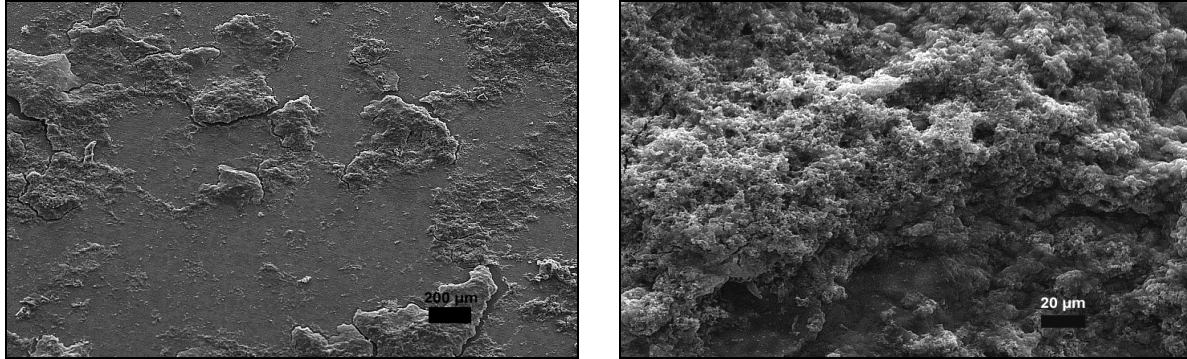


Figure II.18 : l'acier inoxydable après 6 jours d'immersion.

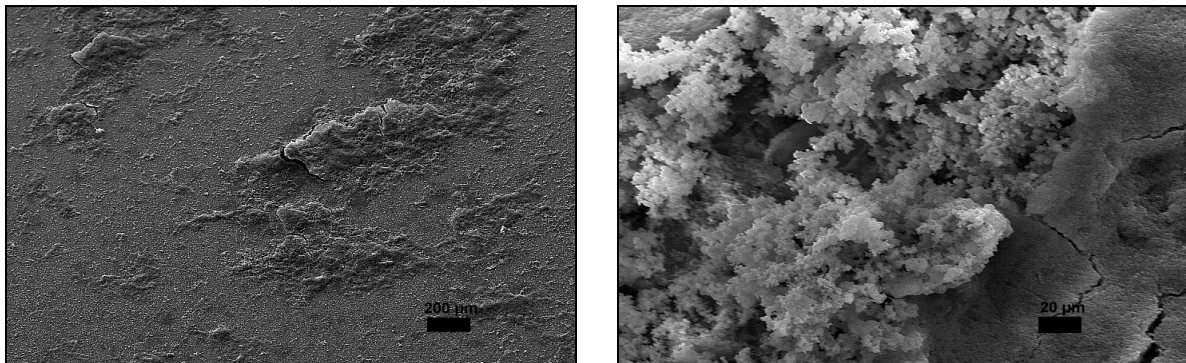


Figure II.19 : l'acier inoxydable après 10 jours d'immersion.

Le biofilm ne recouvre pas la totalité de la surface des échantillons. Il renferme de nombreux microorganismes ainsi que leurs exopolymères, et révèle une forte hétérogénéité de répartition.

On remarque que les surfaces des deux échantillons d'acier inoxydable sont colonisées de manière identique.

Les observations de la surface des échantillons d'acier au carbone immergés pendant une durée de 6 et 10 jours sont visibles sur les figures (II.20, 21).

On constate que sur la surface des échantillons d'acier au carbone, le biofilm recouvre une surface beaucoup plus importante. Et une grande quantité d'exopolymères.

Une couche de macromolécules recouvre la surface et même certains microorganismes

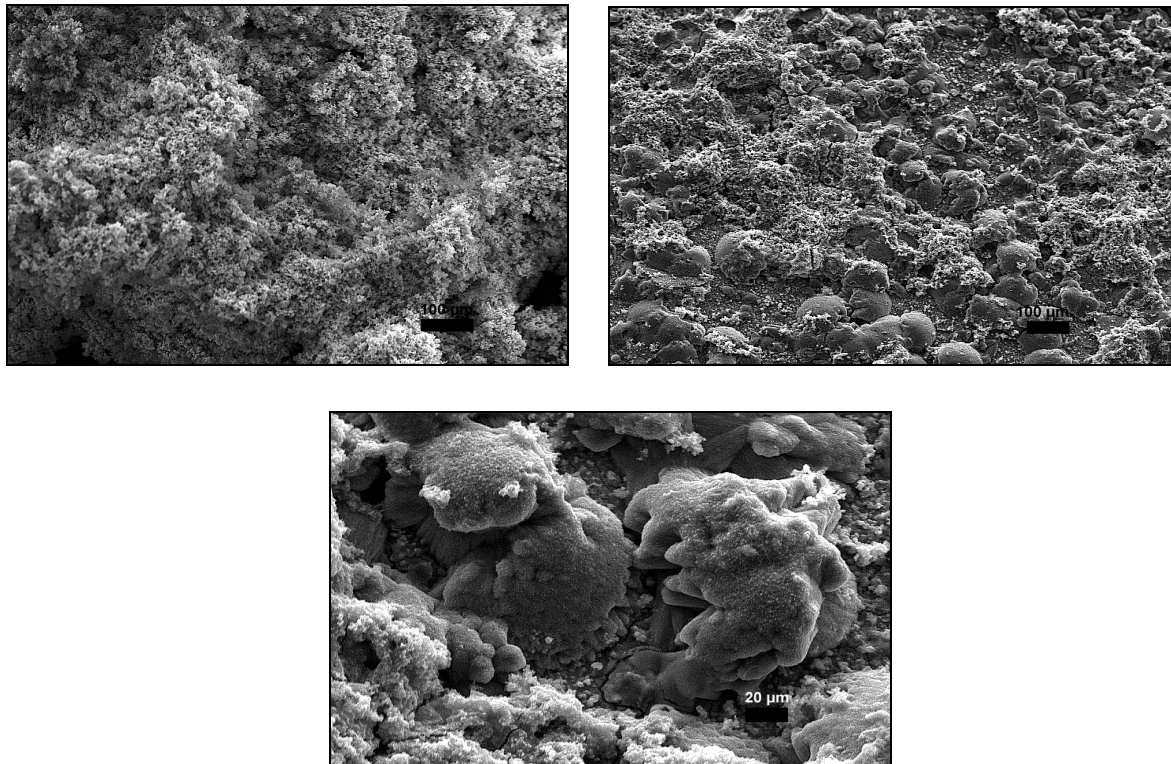


Figure II.20 : l'acier au carbone après 6 jours d'immersion.

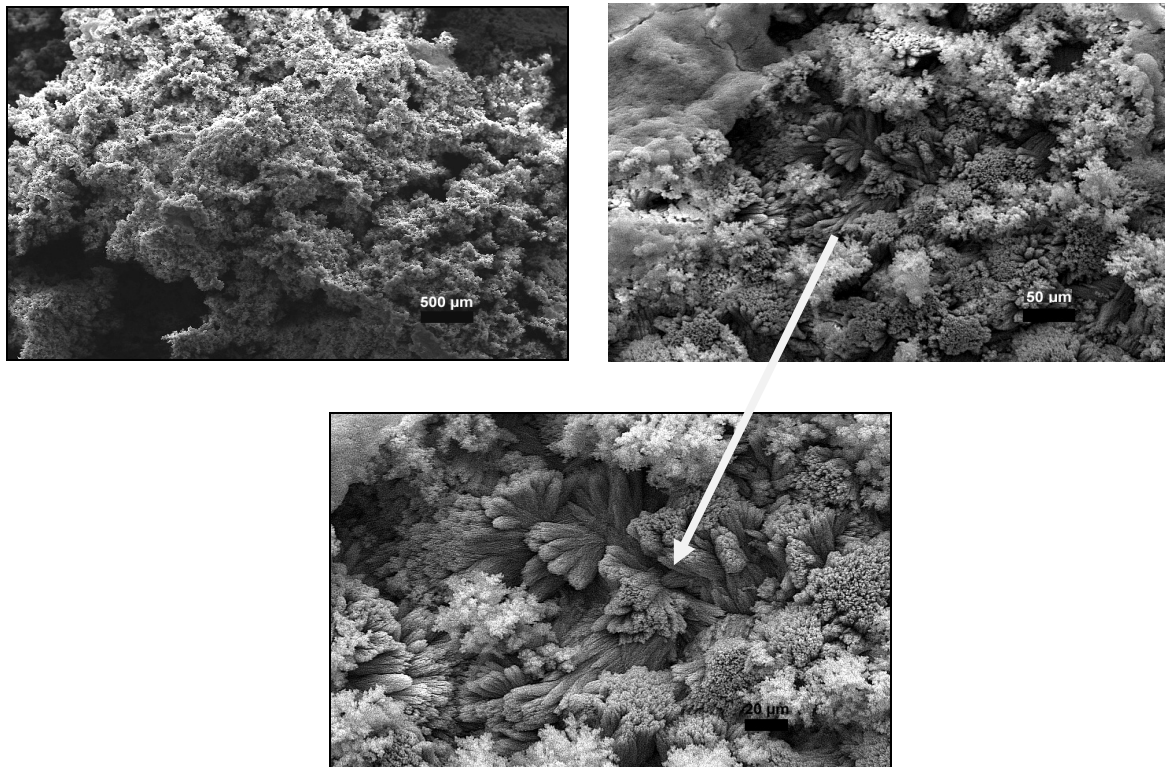


Figure II.21 : l'acier au carbone après 10 jours d'immersion.

Ces observations sont conformes au concept actuel de biofilm, qui, loin d'être une couche compacte et continue de microorganismes, est en réalité une matrice de microorganismes et de macromolécules imbriquées formant des agglomérats discontinus à la surface du support.

Conclusion

Tous les échantillons d'acier immergés en eau de mer naturelle en présence d'algues sont recouverts par un biofilm. Les biofilms observés à la surface des aciers inoxydables sont négligeables par rapport aux échantillons d'aciers au carbone. Ce résultat est probablement dû à la présence d'une couche d'oxyde qui favorise l'adhérence des algues à la surface de l'acier au carbone, contrairement à l'acier inoxydable, qui est lisse.

Les surfaces sont recouvertes par un ensemble complexe, discontinu et très hétérogène de macromolécules et de microorganismes. Un voile de molécules organiques recouvre généralement la surface de l'échantillon et le biofilm.

Les microorganismes prédominants dans ces biofilms de l'acier au carbone sont les diatomées.

La colonisation de la surface et le développement du biofilm ne sont pas instantanés. Après 3 jours d'immersion, les surfaces sont très peu colonisées. Le biofilm se forme assez lentement et n'est pas continu, même après 10 jours d'exposition.

- **La masse du biofilm formé**

Le suivi de la formation du biofilm en faisant des pesés des échantillons avant et après immersion pour différents temps d'immersion a donné les mesures suivantes :

Tableau II.10 : Masse du biofilm exprimée en unité de surface

Masse du biofilm ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	316L	X70
3 jours	0.956	4.794
6 jours	3.239	5.949
10 jours	3.403	10.562

On remarque que le biofilm formé à la surface de l'acier au carbone est plus important que celui formé sur l'acier inoxydable, ce résultat est confirmé par l'observation avec le microscope à balayage électronique.

II.4.2. Observation par microscope métallurgique

L'observation microscopique de l'acier révèle que la biocorrosion se manifeste sous forme de piqûres au niveau de la surface des aciers, ces piqûres sont plus importantes au niveau de l'acier au carbone, les figures (II.22, 23) représentent l'état de surface des deux aciers étudiés, acier inoxydable et acier au carbone respectivement, avec un grossissement de X100

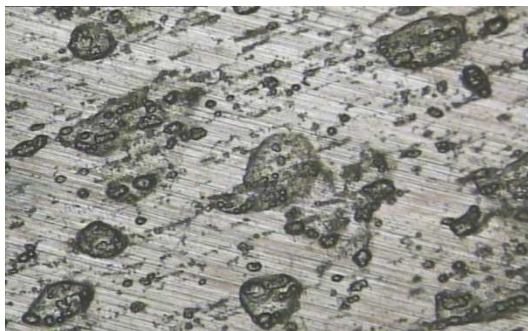


Figure II.22 : piqûration sur la surface de l'acier 316L.

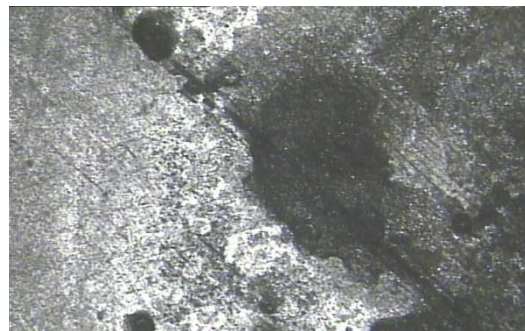


Figure II.23 : piqûrations au niveau de la surface de l'acier au carbone.

- **Dosage du fer**

Après les immersions effectuées dans l'eau de mer en présence des algues, on a opté pour un dosage du fer de la solution issu de la dissolution du métal, l'analyse a donné les résultats suivants :

Tableau II.11 : teneurs du fer

Teneur du fer (mg/l)	Avant immersion	Après immersion
SI 316L	0.00	14.60
SI X70	0.00	23.84

On constate que pour la même durée d'immersion et dans les mêmes conditions, on a une dissolution de l'acier au carbone beaucoup plus importante que celle de l'acier inoxydable

- **La perte de masse**

Les résultats précédents ont mené à estimer la perte de masse causée par la corrosion des métaux, pour cela on a effectué des pesées des échantillons avant et après immersion en éliminant le biofilm et la couche d'oxyde en procédant par un décapage.

La perte de masse calculée est résumée dans le tableau suivant :

Tableau II.12 : la perte de masse exprimée en unité de surface

Perte de masse ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	316L	X70
3 jours	0.0008	3.052
6 jours	0.071	3.358
10 jours	0.065	4.213

D'après les résultats obtenus, on trouve que la perte de masse de l'acier au carbone est beaucoup plus importante que celle de l'acier inoxydable, pour la même durée d'immersion.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire était d'étudier le comportement électrochimique de deux aciers, 316L inoxydable et X70 au carbone, immergés dans l'eau de mer en présence des algues.

En premier lieu, nous avons effectué une caractérisation de l'eau de mer prélevée, qui a mis en évidence la nature agressive de cette dernière.

Un dispositif expérimental de barbotage et de lumière a permis de maintenir les conditions de culture des algues dans l'eau de mer, les résultats du dénombrement des cellules algales le confirment.

L'examen de contamination bactérienne montre la fiabilité des mesures de stérilisation prises, ainsi que la légitimité du choix des antibiotiques.

L'évolution du comportement des aciers immergés dans l'eau de mer est régie, d'une part, par les interactions de l'eau, car elle contient beaucoup d'ions chlorures agressifs pour provoquer la corrosion, et d'autre part, par des facteurs biologiques liés à la présence d'un biofilm.

L'ensemble des résultats obtenus a permis de mettre en évidence :

- La présence d'un biofilm, qui influe et sur l'évolution du potentiel à l'abondant, en anoblissant le métal, et sur la résistance à la corrosion.

L'augmentation du potentiel de corrosion libre E_{corr} de l'acier inoxydable est un fait avéré, de nombreuses études ont démontré qu'il peut atteindre des valeurs très élevées.

Contrairement à l'acier inoxydable, l'évolution du potentiel de l'acier au carbone, augmente légèrement, après une chute due à l'attaque du métal. Cette élévation est provoquée par la colonisation de la surface par un ensemble de macromolécules et de microorganismes formant le biofilm.

La résistance de polarisation est plus importante, lorsque l'épaisseur du biofilm formé est plus grande.

- D'un ensemble complexe, discontinu et très hétérogène de macromolécules et de micro-algues qui recouvre les surfaces des aciers observées par microscopie électronique à balayage

- L'existence de corrosion sous forme de piqûres, qui sont plus importantes sur la surface de l'acier au carbone, révélées par microscopie métallographique.

Les analyses effectuées sont nécessaires pour caractériser le comportement des aciers, mais pas suffisantes. Une étude du biofilm s'impose, dans la perspective d'approfondir et d'enrichir ce travail. Plusieurs méthodes de caractérisation se présentent, parmi elles on cite l'épifluorescence, FM, ...etc.

*Références
bibliographiques*

Références Bibliographiques

- [1] **Dieter Landolt**, Corrosion et chimie de surface des métaux, traité des matériaux, P 1-10, 25, 38, 115-117, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, tome 12, 1997.
- [2] **Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel**, Manuel des traitements des eaux injections, P 103, 116-123, Editions TECHNIP, 1973.
- [3] **F. Khoukhi**, étude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz), mémoire de magister, Université M'hamed Bouguerra, Boumerdes (2008).
- [4] **A.Djjar, M.Bouarbala**, Etudes de l'influence de la rugosité de la surface d'un acier au carbone sur la performance d'un revêtement, mémoire de fin d'études, Université M'hamed Bouguerra, Boumerdes, Juin 2002.
- [5] **F.Dabosi, G.Beranger, B.Barous**, Corrosion localisée, P 7, Editions de physique, 1994.
- [6] **F.Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Meallet-Renault**, Electrochimie : des concepts aux applications, Paris, 2005.
- [7] **M.Allaoua**, Développement de nouveaux primaires anti-Corrosion à base de polymères conducteurs pour la protection de l'acier contre l'agressivité des milieux aqueux chlorurés, SONATRACH / INSTITUT ALGERIEN DU PETROLE (école d'ingénieurs de Boumerdes), juin 2005.
- [8] **R.Boualam**, application de la technique d'impédance à l'étude du comportement électrochimique d'un revêtement en acier inoxydable, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, juin 2009.
- [9] **Jean-Jacques Lamoureux**, précis de corrosion, Groupe ABBDL, 2^{ème} édition, MASSON, Paris, P 21, 1980.
- [10] **C.Fuvelle**, Introduction à la corrosion, Edition Cetim, 1988.
- [11] **Jean.Creus, René Sobot, Philippe.Refut**, Traité des matériaux, Corrosion des métaux en milieu marin, technique de l'ingénieur, p 3, 2004.
- [12] **Chantereau, Jean et al** Corrosion bactérienne : Bactéries de la corrosion, P 262, 1980.
- [13] **Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, formation industrie**, Corrosion industrielle - Contrôle et Prévention, C.R.D, 2000.
- [14] **Andineau Blancheton**, Production d'algues unicellulaire, station de palavas, Ifremer, P 14, 1985-86.
- [15] **J. Juget, P. Riera, R. Schmelz**, étude des relations trophiques entre le biotecton et les nauididae (Nais spp. Oigochaeta): importance du carbone organique (COT), Annls Limnol, P 255, 1994
- [16] Handbook of methodes for the analyses of the various parameters of the carbone dioxyde systems in sea water, Version 2.0. ORNL/CDIAC-74. A. G. Dickson and C. Goyet (eds.). Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn, U.S.A, 1994.
- [17] **Jean.Chantereau**, «Corrosion bactérienne ; Bactéries de corrosion », 2^{ème} édition, P 151, 1980.

- [18] **G. H. Booth, A. K. Tiller**, Polarization studies of mild steel in cultures of sulphate bacteria, Trans.Faraday.
- [19] **V. L'hotis**, Rôle enzymatique d'un biofilm sur la corrosion d'aciers inoxydables immergés en eau de mer naturelle, thèse, université de paris 6, 2002
- [20] **E.L.Din Stirbu**, « Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage », Institut National des Sciences Appliquées, Lyon France, Thèse doctorat, P 30-35, 2005.
- [21] **A.R.Storer**, « Annual Book of ASTM Standards, Metals test methods and analytical procedures», Volume 03.02, wear and erosion, metal corrosion editorial staff, American society for testing materials, P 206-207, 1993.
- [22] **M.Bounoughaz**, Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et de la sélénium sur la passivation des anodes de cuivre dans l'électro-raffinage , mémoire de maitre de science, université de Laval, 1993.
- [23] **L. Antropov**, Electrochimie théorique, édition Mir, Moscou, 1975
- [24] **M. Mekkidaouadji**, Les techniques de mesure de la vitesse de corrosion, Séminaire, Ecole d'ingénieur de Boumerdès, Dépt. Chimie Et Environnement, IAP du 20 au 24 mars, P 11, 52-80, 2004.
- [25] **Mickael Gueret**, Comptage à la cellule de Malassez, 2002, du web a partir de www.aquoa.net/spip.php/article11
- [26] **Nathalie Le Bozec**, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion, these doctorat université de Bretagne Occidentale, 2000.
- [27] **G. Beranger, H. Mazille**, Approches scientifiques des surfaces. Caractérisation et propriétés, Techniques de l'ingénieur, M 1425, PP 1-10, 2005.
- [28] Ecole des ponts Paris Tech, microscopie électronique à balayage, du web à partir de : <http://www.enpc.fr/>
- [29] **André.Ross, Bernard.Milot**, Précis de métallurgie appliquée, DUNOD, paris, P 255, 1982.
- [30] **Isabelle Dupont-Morrall**, De la microbiologie dans la compréhension des phénomènes de corrosion bactérienne, HDR, université des sciences et technologies de Lille, 2005.
- [31] **D. Feron, C. Compere, I. Dupont, M. Magot**, biodétérioration des matériaux métallique ou biocorrosion, Corrosion des métaux et alliage, P 385-405, 2002.
- [32] **S. Danmas, Y. Assiani and J. Crousier**, microbiological battery induced by sulfate reducing bacteria, Vol 28, P 1041-1050
- [33] **M. Eashiwar, P. Chambrase Karan, G. Subramanian and R. Balakrishan**, microbiologically influced corrosion of steel during putre-faction of sea water, evidence for new mecanisme, Vol 49.
- [34] **H.De Leiris**, «Métaux et alliages, Tome II (fers, aciers et fontes) », 6ème édition, MASSON, paris 1971.
- [35] **Re. Lee**, Phycologie, 1989
- [36] **Prescott.Harley.Kiein**, «Microbiologie », Edition de la communauté française de Belgique, 2ème édition 1993.
- [37] **Jean.Paul.Larpent**, «Microbiologie alimentaire ; technique de laboratoire », Lavoisier, paris 1984.

- [38] **B. Queguiner**, structure et fonctionnement des écosystèmes pélagiques marins, master d'oceanographie physique, chimique et biologique centre d'océanologies de Marseille, 2009.
- [39] **Céline Rubio**, compréhension des mécanismes d'adhésion des biofilms en milieu marin en vue de prevention, these de doctorat, université Paris 6, 2002.
- [40] **Nadia Boutaleb**, etude de la formation de biofilms sur les surfaces de materiaux couramment utilisés dans les canalisations d'eau potable, these doctorat, université de Bretagne-sud, 2007.
- [41] **Stephanie Bouletreau**, determination des fonctions d'acceleration et de detachment du biofilm phototrophe en milieu naturel : etude experimentale et numerique des facteurs de contrôle de la biomasse en riviere, these doctorat, université de Toulouse, 2007.
- [42] **Figure, Algue rouge** : *Alexandrium minutum*, du web a partir de www.bretagne-environnement.org/var/gipbe/storage/
- [43] **Figure, Algue brune** : *attheya armatus*, du web a partir de www.ifremer.fr/var/envlit/storage/image/
- [44] **Figure, Algue verte** : *Chlorella vulgaris*, du web a partir de www.aquaportail.com/pictures0906/
- [45] **Jean Rodier**, L'analyse de l'eau, eaux résiduaires, eaux naturelles, eau de mer, 8eme édition, paris, 2005, P 765.
- [46] **Albert Desy, Julien Vidts**, Métallurgie structurale, théorique et appliquée, 6^{ème} édition, DUNOD, paris, P 147-152, 1962.
- [47] **D.champait, J.P.larpent**, Biologie des eaux Méthodes et techniques, Édition Masson, paris, P 374, 1988.

Annexes

Annexe I.1 : Analyse d'eau de mer (§ I.1.2 P 30)

Dosage du calcium

Principe

Prélever 5ml d'eau à analyser et les introduire dans un bécher, jauger a 25ml (l'eau de mer est chargée en sels, on procède a une dilution).

Ajouter dans le bécher 5ml de solution de NaOH et 5 gouttes de triethanolamine pour masquer l'effet du fer. Introduire une pincée de murexhyde, mettre sous agitation et titrer avec la solution d'EDTA jusqu'au virage de la coloration du rose au violet

On note le volume V1 affiché sur le dosimètre

Expression des résultats

La teneur en ion de calcium est déduite de l'expression :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{V1 * 40.08 * 10^3 * N * D}{P.E}$$

N : normalité d'EDTA

D : dilution

P.E: prise d'essai

Dosage du magnésium

Méthode d'essai

Prélever 1ml d'eau à analyser et l'introduire dans un bécher, jauger a 25ml (l'eau de mer est chargée, on procède a une dilution).

Ajouter 5 gouttes de triethanolamine pour masquer l'effet du fer. Puis verser 5ml de la solution tampon. Introduire une pincée de l'indicateur coloré, Noire Eriochrome, mettre sous agitation et titrer avec la solution d'EDTA jusqu'au virage de la couleur rouge brunâtre au bleu.

On note le volume V2 de l'EDTA versé, affiché sur la dosimètre.

Expression des résultats

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{(V2 - V1) * 24.32 * 10^3 * N * D}{P.E}$$

Dosage du fer total

Méthode d'essai:

Prélever 50 ml d'eau à analyser et les introduire dans un erlenmeyer, ajouter dans l'erlenmeyer 10 gouttes d'acide chlorhydrique et mettre sur la plaque chauffante, lorsque l'ébullition est atteinte, ajouter 5 gouttes d'acide nitrique et laisser bouillir 2 minutes puis laisser refroidir

A l'aide de la solution d'hydroxyde, ramener le pH à la valeur 2.5, puis ajouter 3 à 5 ml d'acide sulfosalicylique. S'il y a apparition de la coloration brune, opérer au titrage à l'EDTA à l'aide du dosimètre jusqu'à disparition de la coloration brune, noter le volume V d'EDTA consommé.

Expression des résultats

La teneur en fer total dissous exprimée en mg/l est déduite de l'expression :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{V \times N \times D \times 55.85 \times 10^3}{PE}$$

V : Volume d'EDTA versé en ml

N : Normalité de la solution d'EDTA

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en ml

D : Dilution

55,85.10³ : Masse atomique du fer en milligramme

Dosage des chlorures :

Méthode d'essai:

Prélever 20 ml d'eau à analyser et les introduire dans un bêcher. Ajouter cinq (05) gouttes d'indicateur coloré, mettre sous agitation et titrer avec la solution de AgNO₃ jusqu'au début du virage au rouge brique.

Expression des résultats

La teneur en ions chlorures (mg/l) est déduite de l'expression :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V.N.D.10^3.35,457}{PE}$$

V : Volume d'AgNO₃ versé en ml

N : Normalité de la solution d'AgNO₃

Annexes

D : La dilution

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en ml

$35.457.10^3$: Masse atomique du Chlore en milligramme

Détermination de l'alcalinité (carbonates et bicarbonates)

Méthode d'essai:

Prélever 20 ml d'eau à analyser et les introduire dans un bêcher. Déterminer le pH de la solution, si la valeur du pH lue est supérieure à 8.3, verser l'acide lentement jusqu'à l'obtention de cette valeur

Noter le volume V1 affiché sur le dosimètre

Continuer à verser l'acide lentement jusqu'à pH=4.3. Noter le volume V2 affiché sur le dosimètre

Expression des résultats

Les concentrations en carbonates et bicarbonates exprimées en mg/l sont données par les expressions suivantes :

$$[\text{CO}_3^{2-}] \text{ en mg/l} = \frac{\text{V1} \cdot 60 \cdot 10^3 \cdot \text{N}}{\text{PE}}$$

$$[\text{HCO}_3^-] \text{ en mg/l} = \frac{\text{V2} \cdot 61 \cdot 10^3 \cdot \text{N}}{\text{PE}}$$

V1 : Volume d'acide en ml nécessaire à la neutralisation à pH =8.3

V2 : Volume d'acide en ml nécessaire à la neutralisation à pH =4.3

N : Normalité de la solution d'acide

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en ml

60.10^3 : Masse atomique des carbonates en milligramme

61.10^3 : Masse atomique des bicarbonates en milligramme

Dosage des sulfates :

Méthode d'essai:

Introduire 50 ml d'eau à analyser dans un bêcher, ajouter 2 ml de l'acide chlorhydrique puis mettre à ébullition sur la plaque chauffante. Ajouter 10 ml de chlorure de baryum et remettre à nouveau à ébullition, retirer le bêcher de la plaque chauffante et laisser décanter pendant 12 h.

Annexes

Procéder à une filtration sur du papier filtre sans cendre en entraînant le précipité en lavant à l'eau distillée bouillante, continuer le lavage à l'eau bouillante jusqu'à ne plus voir de nuage blanc au fond ou sur les parois du bêcher.

Mettre le filtre contenant le précipité dans un creuset en platine préalablement lavé à chaud à l'acide chlorhydrique, rincé à l'eau distillée, mis au four à 700° C, refroidi dans un dessiccateur pendant 20 mn puis pesé, calciner le précipité à 600, 700°C pendant 20 minutes

Retirer du four, laisser reposer dans un dessiccateur pendant 20 mn puis peser

Expression des résultats

La teneur en ions sulfates exprimé en mg/l est déduite de l'expression :

$$[\text{SO}_4^{-2}] \text{ en mg/l} = \frac{\Delta P \cdot 10^3 \cdot 411,52}{\text{PE}}$$

$\Delta P \cdot 10^3$: Masse du précipité en mg

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en ml

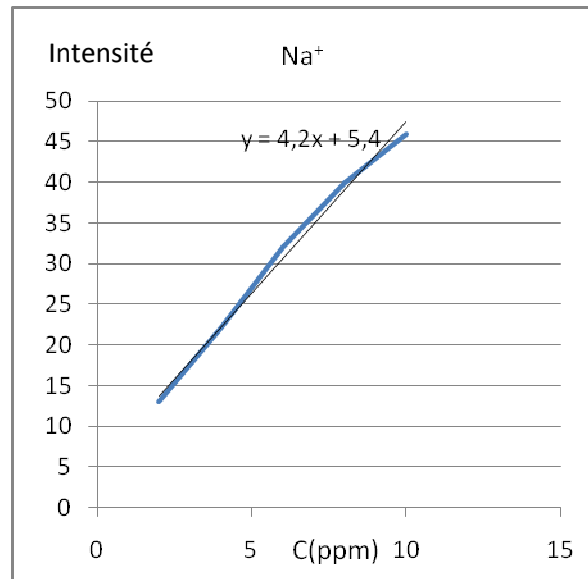
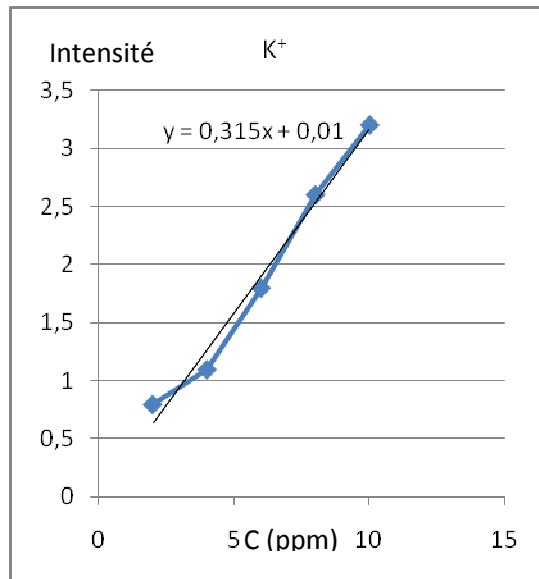
411,52 : Le rapport $\frac{\text{masse atomique des sulfates } \text{SO}_4 \cdot 10^3}{\text{masse molaire du BaSO}_4}$

Dosage de potassium et sodium

Le photomètre à flamme permet de doser des solutions d'ions alcalins (Na^+ , K^+) en analysant la lumière émise par ces ions lorsqu'ils sont excités par une flamme, la solution d'ions est pulvérisée avec un mélange d'air et de carburant (butane). Pour des solutions peu concentrées, l'intensité de lumière émise est proportionnelle à la concentration.

En premier lieu, on fait passer les solutions d'étalons, de la moins à la plus concentrées, ensuite on analyse l'échantillon d'eau de mer dilué, on note l'intensité affichée puis par extrapolation, on déduit la concentration en ions, après avoir tracer les courbes d'étalonnage.

Annexes



Mesure de COT

Pour la détermination du carbone organique total (COT) l'analyseur à infrarouge effectue le dosage en deux temps :

- Détermination du carbone total (CT) qui est contenu dans l'ensemble des substances organiques et inorganiques de l'échantillon. Ces dernières sont oxydées à haute température ($950^{\circ}C$) en anhydride de carbone, ce dernier est entraîné par le gaz vecteur (oxygène) vers le détecteur à infrarouge. L'absorbance de l'anhydride de carbone est mesurée à $4.2\mu m$.
- Détermination du carbone inorganique (CI), ce dernier est contenu dans les substances minérales de l'échantillon, qui sont oxydées à une température qui varie entre la température ambiante et ($160^{\circ}C$) en anhydride de carbone qui est entraîné vers le détecteur I.R par l'oxygène. Comme catalyseur on utilise l'acide phosphorique.

Le carbone organique total est la différence entre le carbone total (CT) et le carbone inorganique (CI).

$$COT = CT - CI$$

Annexe I.2 : présence des algues (§ I.1.3 p 30)

Préparation du milieu de culture des algues

Composition:

- Ca (NO₃)₂ 0,1g.
- K₂HPO₄ 0,04g.
- MgSO₄ 0,03g.
- FeCl₃ 0,1g.
- Extrait de levure des traces.
- Eau distillé 1000ml.

Procédure

Les micro-algues ont été isolées à partir d'eau de mer pré-filtrée, ensuite dans un Erlen-Meyer contenant 100 ml du milieu liquide on ajoute 1ml du filtrat, et 0,1 g d'antibiotique (Clamoxyl) pour éviter la croissance des germes microbiens. Cet Erlen est bouché par du coton pour permettre les échanges gazeux.

Ces Erlen représentent la culture algales mère, ils sont placés à une température ambiante sous (12h lumière/12h obscurité).

L'aération de la culture liquide est assurée par une agitation manuelle deux fois par jour.

Le test est positif quand la culture change de couleur.

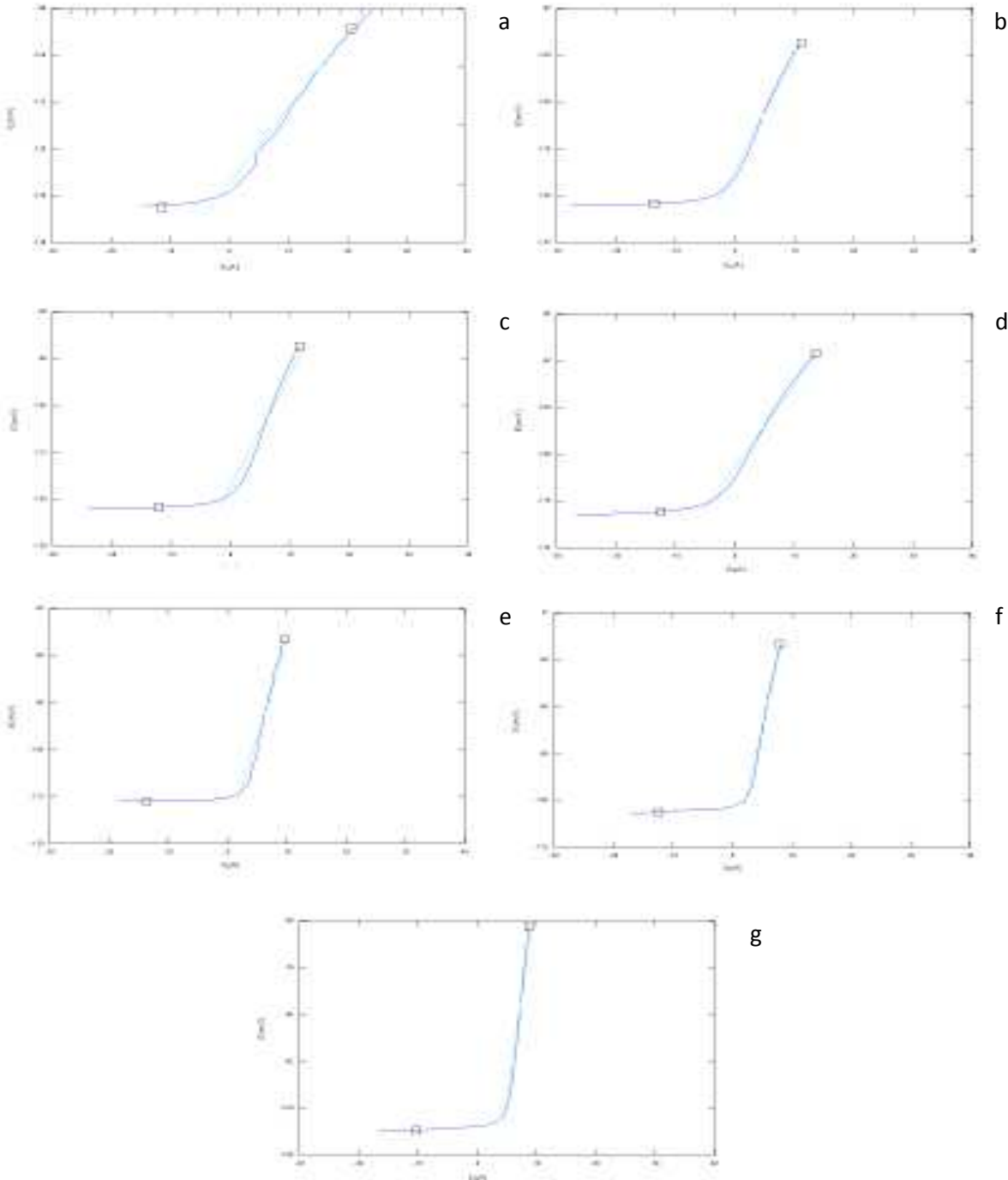
Annexe I.3 : composition de la solution de décapage (§ I.4.4 P 56)

Selon la norme française A05_200, 1994

La solution de décapage contient 100 ml d'acide chlorhydrique à 15%, et 5 ml d'inhibiteur de corrosion pur, Hexaméthylène tétra-amine. Les échantillons d'aciers sont plongés pendant quelques minutes dans cette solution, puis rincés à l'eau distillée, dans le but d'enlever toutes la couche d'oxyde.

Annexe II.1 : les courbes de polarisation (P 66)

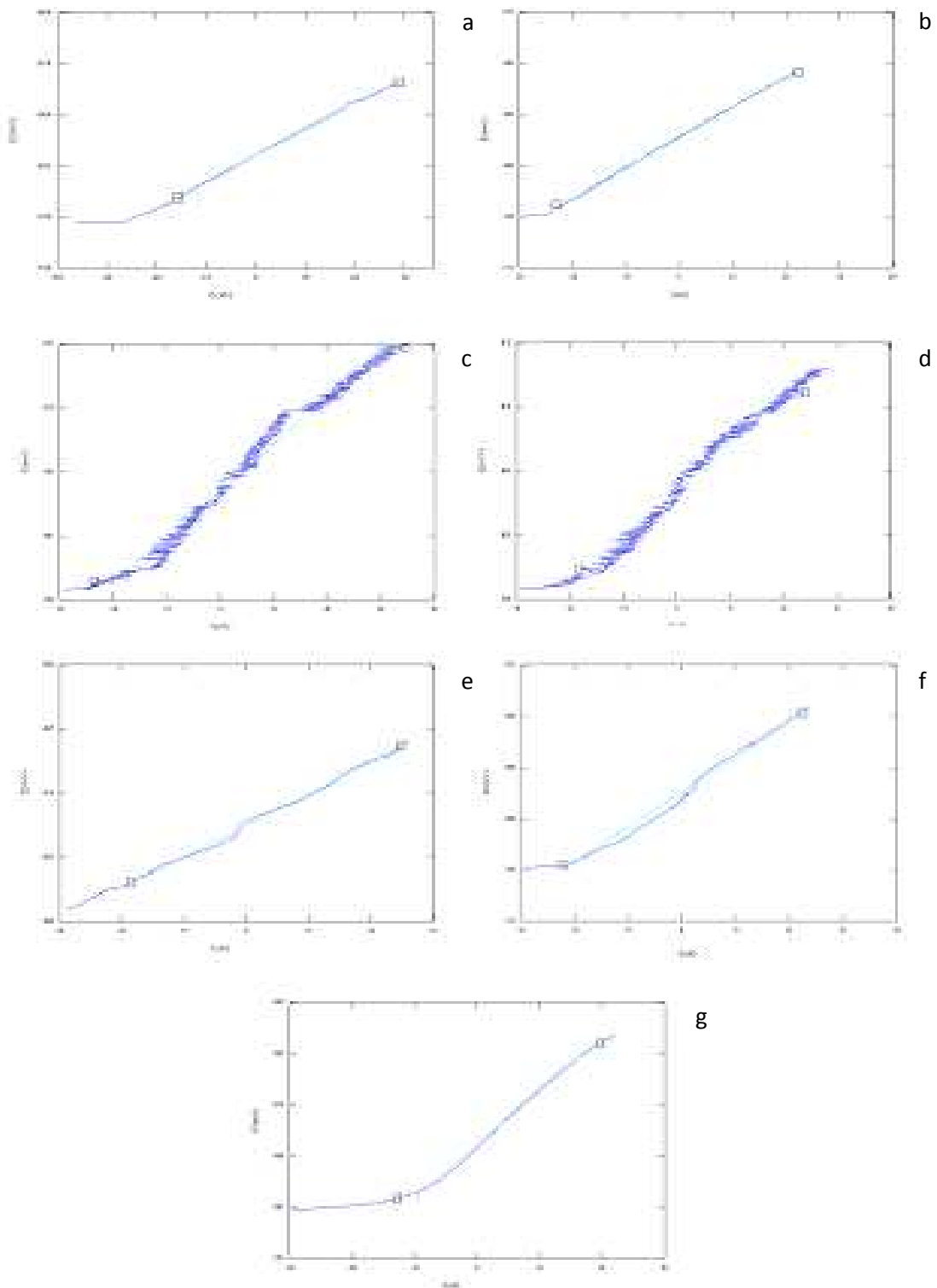
Acier inoxydable 316L



a- 2 jours, b- 3 jours, c- 4 jours, d- 5 jours, e- 8 jours, f- 9 jours, g- 10 jours

Annexe II.2 : les courbes de polarisation (P 72)

Acier au carbone X70



a- 2 jours, b- 3 jours, c- 4 jours, d- 5 jours, e- 8 jours, f- 9 jours, g- 10 jours

Annexe II.3**Tableau 1** : résultat suivi du pH (§ II.2.1 P 57)

	Jours	1	2	3	4	5	8	9	10
Valeurs du PH	SI 316L	8.25	7.87	7.39	8.00	7.76	8.17	8.01	8.14
	SI X70	7.93	8.17	8.00	8.03	8.09	8.03	7.87	8.00

Tableau 2 : résultat suivi de l'oxygène dissous (§ II.2.2 P 58)

	Jours	1	2	3	4	5	8	9	10
Valeurs de l'oxygène dissous (mg/l)	SI 316L	--	11.79	10.90	8.64	10.64	11.20	8.09	7.39
	SI X70	8.24	10.40	9.88	10.64	--	10.56	8.76	8.44

Tableau 3 : résultat suivi de la conductivité (II.2.3 P 59)

	Jours	1	2	3	4	5	8	9	10
Valeurs de la conductivité (µS/cm)	SI 316L	58.0	55.7	55.6	57.5	56.8	55.1	54.4	55.2
	SI X70	76.7	79.8	77.2	72.6	75.1	74.4	75.5	75.9

Tableau 4 : résultat dénombrement des cellules algales (§ II.2.4.2 P 61)

	Jours	1	2	3	4	5	8	9	10
Dénombrement des algues (10⁵ cellules/ml)	SI 316L	0.880	1.306	1.100	2.580	2.740	2.900	2.580	2.780
	SI X70	0.950	1.225	1.700	1.400	2.520	2.300	2.670	2.820

Résumé :

Dans le cadre de ce travail on a entamée l'étude de la Biocorrosion d'un acier au carbone et d'un acier inoxydable dans un milieu marin en présence que des algues.

Nous avons fait une étude physico-chimique pour les échantillons d'eau prélevés pour but de connaître leurs compositions chimiques et surtout la salinité.

Ensuite, nous avons fait des études électrochimiques sur les deux aciers immergés dans deux milieux, une eau de mer inoculée avec des algues et une eau de mer stérilisée.

Cette étude nous a donné des résultats comparatifs permettant la distinction entre l'influence des algues et la présence d'un biofilm.

Et enfin, nous avons fait des observations au microscope électronique à balayage, qui nous ont permis de mettre en évidence la formation du biofilm algal.

Mots clés :

Biocorrosion ; Microbiologie ; micro-algues ; Electrochimie ; Corrosion marine ; eau de mer ; biofilm.

Abstract

In this work, we have taken the study of biocorrosion of carbon steel and stainless steel in sea water with addition of alga. We have realized a physico-chemical and electrochemical studies about the samples of steel.

This study gives us comparative results permitting to distinguish the micro-organisms and the presence of biofilm influence.

Finally, we have done an electronically microscope's observation in order to prove the existence of biofilm.

Keys word:

Biology corrosion; micro-alga; Micro-biology; Electrochemistry; Marine corrosion; sea water; biofilm.

ملخص

من خلال هذا العمل بدأنا دراسة صدء البيولوجي من الكربون الصلب والفولاذ المقاوم للصدأ في الطحالب البحرية. لقد قمنا بدراسة عينات من المياه الفيزيائية والكيميائية التي اتخذت لغرض فهم التراكيب الكيميائية والملوحة خاصة. ثم درسنا الكهروكيميائية للفولاذ في اثنين من البيئات ، مياه البحر ملقحة بالطحالب ومياه البحر المعقمة. وقدمت هذه الدراسة نتائج المقارنة للتمييز بين تأثير الطحالب وجود بيوفيلم. وأخيرا ، قد وجهنا لمسح مجهر الكترولونيا ، مما سمح لنا لعرض تشكيل بيوفيلم الطحالب. كلمات البحث :

صدء البيولوجي ؛ علم الأحياء الدقيقة ، الطحالب الدقيقة ، الكيمياء الكهربائية ، التآكل البحري ، بيوفيلم ، مياه البحر.