

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Ecole nationale Polytechnique



وزارة التعليم العالي
و البحث العلمي
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département métallurgie

*Projet de fin d'étude pour l'obtention du diplôme d'ingénieur
d'état en métallurgie.*

Sujet

**ETUDE DE LA
BIOCORROSION DANS UN
MILIEU MARIN (BEJAIA ET
BOUMERDES)**

Proposé par :
Mr. E.SALHI

Dirigé par :
Mr.E.SALHI
Mme.M.ABBAD

Réalisé par :
KELLAI AHMED

Promotion 2005/2006

E.N.P 10. Avenue Hassen Badi – EL- HARRACH - ALGER



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes parents pour leur soutien indéfectible.

A Mes frères et à ma sœur.

A Mes oncles ainsi qu'à toute la famille, en particulier mes cousins Saïd et Nour eddine.

A tout mes amis particulier, Taïbe Errahmani. H, Kired. I, Sofian, Mokhtar, Zine elabidine, Khenouche.M, Kahlouche.A, Hacène Laadjal.S, Hakim, Samir, Hamza et Abd elhadi, Assma, Amina, Zahra El Ola, Sara, et à tous les amis sans oublier personne.

Aux camarades et collègues du département de métallurgie et à toute la promotion 2006.

KELLAI AHMED



REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Corrosion du Centre de Recherche et Développement (C.R.D) de la SONATRACH, sis à Boumerdès.

Je tiens à remercier le chef de département corrosion Mr ADJEB ainsi que le chef de service Mr GANA pour leur accueil et notre intégration dans leur équipe.

J'exprime ma gratitude à mon promoteur Monsieur le professeur SALHI ESSAID qui a toujours su me guider et m'illuminer dans nos obscurs moments.

Nos vifs remerciements à ma co-promotrice Madame ABAD MERIEM qui a co-dirigé mon travail.

Je tiens à remercier le président et les membres de jury d'avoir accepté d'analyser et de juger ce travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Madame Laadjel-Adjal Farida et Monsieur Hacène NAOUI, pour leur fructueuse collaboration et leur esprit critique qui m'ont été d'un grand apport que ce soit sur le plan scientifique que technique, sans oublier, Mr Boubacha M ; Mr Mekki ; Mme Badach ; Melle Haddadi S, qui m'ont aidé et accueilli chaleureusement au sein de laboratoire corrosion.

Enfin je tiens à remercier chaleureusement tous les enseignants du département du génie métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique pour le riche savoir qu'ils nous ont transmis à travers cette discipline.

Résumé

Résumé :

Dans le cadre de ce travail on a entamée l'étude de la Biocorrosion d'un acier au carbone dans un milieu marin tel que l'eau de mer du port de Bejaia et l'eau de mer de Boumerdès.

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

Après, nous avons fait une étude microbiologique pour les échantillons d'eau qui comprend, la préparation des milieux de cultures pour les différentes bactéries et algues à fin de connaître la composition qualitative et quantitative pour ces eaux.

Et enfin nous avons fait des études électrochimiques sur l'acier dans les trois échantillons d'eau de mer stériles et non stériles à trois températures différentes (25, 37 et 42°C).

Cette étude nous donne des résultats comparatifs permettant la distinction entre l'influence des microorganismes et l'influence des éléments chimiques sur l'échantillon de l'acier au carbone.

Mots clés :

Biocorrosion ; Microbiologie ; Electrochimie ; Corrosion marine.

Summary

In this work, we have taken the study of biocorrosion of carbon steel in a marine aria such as water of Bejaia port and Boumerdès. We have realized a physico-chemical study for the precedent samples of water which contains the preparation the culture aria for different bacteria and alga, to know the qualitative and the quantitative composition of these waters.

Finally, we have realized electrochemical studies about the steel and the three samples of marine waters sterile and non sterile at three different temperatures (25, 37 and 42°C).

This study gives us comparative results permitting to distinguish between the micro-organism influence and the chemical elements influence on the steel sample.

Keys word:

Biology corrosion; Micro-biology; Electrochemistry; Marine corrosion.

ملخص:

في إطار هذا العمل، تناولنا دراسة لصدأ البيولوجي لصب كربوني في محيط بحري مثل ماء ميناء بجاية و بومرداس. قمنا بدراسة فيزيوكيميائية للعينات السابقة من ماء البحر بهدف معرفة التركيب الكيميائي خاصة الملوحة. بعد ذلك، قمنا بدراسة ميكروبيولوجية على العينات بتحضير أوساط لتكاثر لمختلف أنواع البكتيريا و الطحالب لغاية معرفة التركيب الكمي و النوعي لهذه المياه. و أخيراً قمنا بدراسة كهروكيميائية على الصلب في ثلاث عينات من ماء لبحر المعقم و غير المعقم في درجات حرارة مختلفة (25، 37، 42 درجة مئوية).

هذه الدراسة أعطتنا نتائج للمقارنة حيث سمحت لنا بالتمييز بين تأثير الميكروبات و تأثير العناصر الكيميائية على

الصلب.

الكلمات المفتاحية :

الصدأ البيولوجي، البكتيريا، الكهروكيمياء، لصدأ البحري.

Sommaire

Introduction générale.....1

CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Corrosion des métaux	2
I.1.1. Définition de la corrosion	2
I.1.2. Types de corrosion	2
I.1.2.1. Corrosion chimique	2
I.1.2.2. Corrosion électrochimique	2
I.1.2.3. Corrosion biochimique	2
I.1.3. Formes de la corrosion	3
I.1.3.1. Corrosion uniforme	3
I.1.3.2. Corrosion par piqûre	3
I.1.3.3. Corrosion caverneuse	3
I.1.3.4. Corrosion galvanique	4
I.1.3.5. Corrosion sélective	4
I.1.3.6. Corrosion-érosion	4
I.1.3.7. Corrosion sous contrainte	4
I.1.3.8. Corrosion intergranulaire	5
I.1.4. Mécanismes de la corrosion	5
I.1.5. Vitesse de corrosion	6
I.1.6. Facteurs influents sur la corrosion	7
I.1.7. Moyens de lutte contre la corrosion	7
I.1.7.1. Protection par revêtement	8
I.1.7.2. Protection électrochimique	8
I.1.7.2.1. Protection anodique	8
I.1.7.2.2. Protection cathodique	8
I.1.7.3. Protection par inhibiteur de corrosion	9
I.2. Les aciers au carbone	9
I.2.1. Définition	9
I.2.2. Composition chimique effective	10
I.2.3. Diagramme fer- carbone	10
I.2.3.1. Les constituants d'équilibre des alliages fer-carbone	11
I.2.3.1.1. Solution solide δ	11
I.2.3.1.2. Solution solide γ (austénite).....	11
I.2.3.1.3. Solution solide α (ferrite)	12
I.2.3.1.4. Cémentite Fe_3C	12
I.2.3.1.5. Perlite	12
I.2.4. Caractéristiques des aciers au carbone	12
I.2.5. Aspect thermodynamique et cinétique électrochimique de la corrosion	12
I.2.5.1. Le potentiel standard de quelques éléments	12
I.2.5.2. Correspondance approchée entre les différentes électrodes de référence..	14
I.2.5.3. Diagrammes de pourbais.....	14
I.2.5.34. Potentiel d'équilibre d'une électrode	15
I.2.5.5. Potentiel de dissolution	16

I.3. La corrosion dans le milieu marin	16
I.3.1. Définition	16
I.3.2. Spécificité du milieu marine	17
I.3.2.1. Caractéristiques de l'eau de mer	17
I.3.2.1.1. Salinité	17
I.3.2.1.2. Gaz dissous	17
I.3.2.2.3. pH	17
I.3.2.2.4. Resistivité	17
I.3.3. biocorrosion	18
I.3.3.1. définition	18
I.3.3.2. Les mécanismes de la biocorrosion	18
I.3.3.3. micro-organismes	19
I.3.3.3.1. Micro-organismes anaérobies	20
I.3.3.3.1.1. Anaérobies strictes	20
a. Bactéries sulfato-réductrices (BSR)	20
b. Bactéries thiosulfato-réductrices (BTR)	21
I.3.3.3.1.2. Anaérobies facultatifs	21
a. Les levures	21
I.3.3.3.2. Micro-organismes aérobies	22
I.3.3.3.2.1. Aérobie strictes	22
a. Les algues	22
a.1. Types des algues	22
1. Les algues rouges	22
2. Les algues brunes	23
3. Les algues vertes	23
b. Les moisissures	24
I.3.3.3.2.2. Aérobie facultatifs	24
a. Bactéries oxydant le fer	24
b. Bactéries oxydantes le soufre (sulfobactéries)	24
c. Bactéries réduisant les métaux (BRM)	24
I.3.3.3.3. Micro-organismes Aéro-anaérobies facultatifs	25
a. Entérobactéries	25
a.1. Les salmonella	25
a.2. Les Shigella	25
I.3.3.4. Morphologie des bactéries	25
I.3.3.4.1 Classification des bactéries selon leur tolérance à la température.....	26
I.3.3.5. Les biofilms	26
I.3.3.5.1. Définition	26
I.3.3.5.2. Composition	26
I.3.3.6. Intervention des microorganismes dans la corrosion	27
I.3.3.7. Dommages causés par les bactéries aux matériaux	27
I.3.3.8. Facteurs affectant la corrosivité dans le milieu marin	28
I.3.3.8.1. Oxygène	28
I.3.3.8.2. Salinité	28
I.3.3.8.3. Température	28
I.3.3.8.4. Activité biologique.....	29
I.3.3.8.5. vitesse du fluide	29
I.3.3.8.6. pH	29

CHAPITRE II : CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1. Méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de la biocorrosion	30
II.1.1. Mesure du potentiel à l'abandon	30
II.1.2. Méthode de polarisation potentiodynamique (voltampérométrie)	30
II.1.2.1. Méthode de résistance de polarisation linéaire	31
II.1.3. Méthode potentiostatique (chronoampérométrie)	33
II.2. Méthodes de caractérisation des produits	34
II.2.1. Microscope métallographique	34
II.2.1.1. Principe de microscope métallographique	34
II.2.1.2. Systèmes d'illuminations	34
II.2.1.3. Réflexion de la lumière	35
II.3. Préparation de l'échantillon d'acier pour l'examen métallographique	36
II.4. Caractérisation de l'eau de mer	37
II.4.1. Echantillonnage et lieux de prélèvement	37
II.4.2. Les paramètres physicochimiques	37
II.4.3. Paramètres microbiologique	37
II.4.3.1. Préparation des milieux de cultures	38
II.4.3.2. La préparation des dilutions	38
II.4.3.3. Ensemencement	38
II.4.3.4. Incubation	38
II.4.3.5. Dénombrement	38
II.5. Etude électrochimique	39
II.5.1. Confection de l'électrode tournante	39
II.5.1.1. Préparation des échantillons pour les essais électrochimiques	39
II.5.2. Montage électrochimique	39
II.5.2.1. Cellule électrochimique	39
II.5.2.2. Les électrodes	39
II.5.2.3. Les solutions électrolytiques	40
II.5.2.4. Préparation de la cellule électrochimique	40
II.5.2.4.1. Eau de mer stérile	40
II.5.2.4.2. Eau de mer non stérile	40

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation de l'acier	47
III.2. Analyses physico-chimiques	48
III.3. Etude microbiologiques	49
III.4. Etude électrochimiques	54
III.4.1. Mesure du potentiel de corrosion à l'abandon	54
III.4.2. Méthode de résistance de polarisation linéaire	56
III.4.3. Méthode potentiostatique (chronoampérométrie)	62
III.5. observations micrographiques après les testes électrochimiques	63

Conclusion générale	67
Annexes	68
Références bibliographiques	95

INTRODUCTION GENERALE.

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion marine est souvent considérée comme étant le problème actuellement le plus répandu dans le monde ou du moins dans les pays côtiers ou ayant une activité industrielle en mer.

Les aciers immergés en milieu marin sont particulièrement exposés aux risques de corrosion, les dégâts occasionnés peuvent provoquer d'importantes pertes économiques et représentent un facteur de risque majeur en terme de sécurité maritime.

Les principaux moyens de lutte contre la corrosion en milieu marin dont nous disposons sont les revêtements (peintures, résines) et la protection cathodique par anodes sacrificielles. Cette dernière est basée sur un principe électrochimique qui consiste à abaisser le potentiel cathodique de l'acier dans son domaine d'immunité. Le potentiel théorique à appliquer est normalisé à environ -800 mV par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S) dans le cas d'une eau de mer aérobie et sans forte contamination bactérienne. Dans le cas d'une eau de mer anaérobie et fortement contaminée (bactéries, matières en suspension organique ou minérale) il est préconisé d'abaisser ce potentiel environ 100 mV/ECS, soit une valeur finale d'environ -900 mV/ECS. Cette recommandation émane d'observations réalisées in situ mais également d'études scientifiques menées depuis une vingtaine d'année sur ce sujet. En effet, l'inter-influence entre la protection cathodique et les microorganismes fait appel à de nombreux domaines de compétence telles que la microbiologie, la chimie, l'électrochimie ou encore la métallurgie. Les paramètres à prendre en compte sont nombreux et leur inter-influence complexe.

Dans le cadre de ce travail, l'axe de recherche retenu concerne l'acier au carbone ordinaire et la flore marine dans trois eaux de mer différentes telles que (l'eau de mer de Boumerdès, Est et Ouest du port de Bejaia). Ce choix est motivé par l'influence reconnue de cette flore, comprenant les bactéries aérobies et les algues, en terme de corrosion induite par les microorganismes communément appelée "Biocorrosion". En effet la formation de biofilms par ces microorganismes aérobies genre des modifications physico-chimiques à la surface de l'acier provoquant une corrosion localisée qui peut s'avérer très destructrice.

L'étude est divisée en trois chapitres, dont le premier chapitre présente une étude théorique. Nous avons rappelé les définitions de la corrosion, les différentes formes, moyens de lutte contre la corrosion, suivies par une généralité sur les aciers au carbone et l'aspect thermodynamique de la corrosion, et à la fin de ce chapitre, on s'est orienté sur la corrosion dans le milieu marin tel que les caractéristiques de l'eau de mer et le phénomène de biocorrosion, les principaux microorganismes introduit dans ce dernier phénomène, leur interventions par la formation d'un biofilm et tous les paramètres qui favorisent la biocorrosion.

Le second chapitre traité des conditions expérimentales suivants les quelles se sont déroulées les différents travaux. Nous avons exposé les différentes techniques de caractérisations et préparations électrochimiques, métallographiques et finalement microbiologiques.

Au niveau du troisième chapitre, nous avons présenté et commenté les résultats liés au différents tests métallographiques, microbiologiques et électrochimiques ainsi que ceux liés aux méthodes de caractérisations effectuées à l'aide de la microscopies métallographique.

Enfin, sur la base des résultats obtenus, on terminera par une conclusion.

CHAPITRE I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE.

I.1.CORROSION DES METAUX :

La corrosion est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de De la Rive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791-1867) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, ni à la compréhension de la corrosion humide. La corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau. Elle est typique de la corrosion par les gaz et se rencontre à haute température.

La corrosion humide est certainement la plus répandue, elle fait intervenir soit de l'eau ou de l'humidité, soit un acide. De la Rive concluait que la corrosion est attribuable à un effet électrolytique provoqué par la présence d'impuretés dans le métal [1].

I.1.1.DEFINITION DE LA CORROSION :

La corrosion est une interaction entre un matériau métallique et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau, c'est-à-dire des modifications de ses propriétés susceptibles de conduire à un dysfonctionnement du système auquel il participe [2].

I.1.2.TYPES DE CORROSION:

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus, chacun d'eux est un type de corrosion.

I.1.2.1.Corrosion chimique:

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux, apparaît un phénomène dit de corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à surface même [3].

I.1.2.2.Corrosion électrochimique:

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal ou dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, un courant circule entre les microanodes et les microcathodes et les zones qui constituent les microanodes sont attaquées. Il est important de noter que le produit final de corrosion se développe en général à une certaine distance de la zone corrodée, dans la région où se rencontrent les produits élémentaires de corrosion anodiques et cathodiques [3].

I.1.2.3.Corrosion biochimique:

C'est un procédé de détérioration résultant de l'activité d'organismes vivants. Ces organismes comprennent des micro-organismes du type bactéries et des macroorganismes du type moules, algues, etc. Ces organismes vivants peuvent vivre et se reproduire dans des milieux où le pH varierait de 0 à 11, des températures de -10°C à +80°C et sous des pressions de plusieurs centaines de bar [4].

I.1.3.FORMES DE CORROSION :

La corrosion peut se développer sous différentes morphologies principales :

I.1.3.1. Corrosion uniforme :

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface du métal. Les caractéristiques mécaniques du métal rapportées à l'unité de section ou de longueur, ne sont pas modifiées. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides, voir la figure (I.1) [3,5].



Figure (I.1) : Corrosion uniforme [5].

I.1.3.2. Corrosion par piqûre :

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, A titre illustratif un cas de corrosion par piqûre est donné sur la figure (I.2) [5].

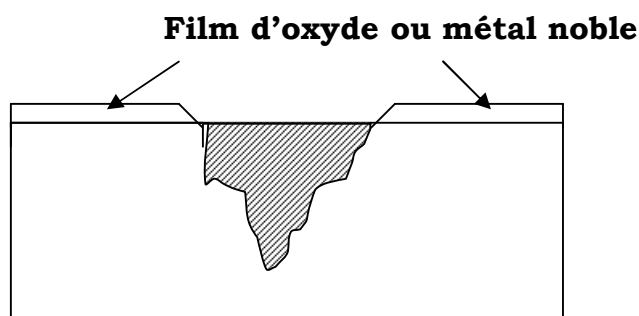


Figure (I.2) : Corrosion par piqûre [1].

I.1.3.3. Corrosion caverneuse:

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], voir figure (I.3).

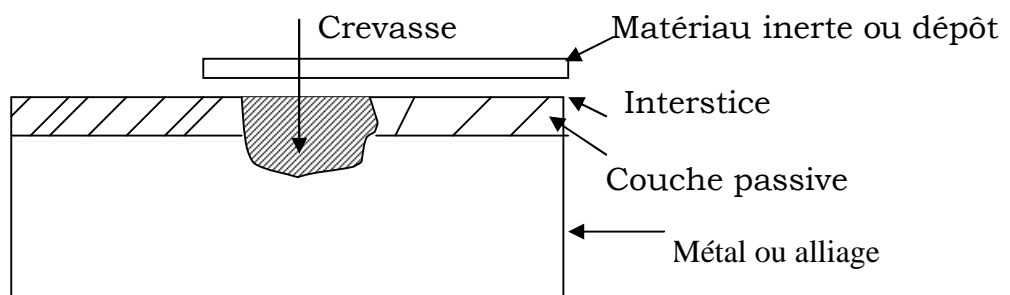


Figure (I.3) : Corrosion caverneuse [1].

I.1.3.4. Corrosion galvanique:

La corrosion galvanique ou bi-métallique 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.1.3.5. 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 étant corrodé. L'exemple le plus commun est la dézincification des laitons, où le zinc se corrodé préférentiellement, laissant une structure spongieuse constituée par du cuivre, figure (I.4).

(Cuivre poreux)

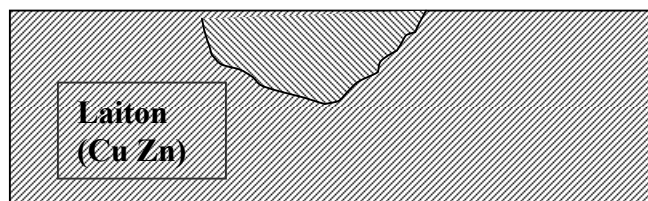


Figure (I.4) : Corrosion sélective [5].

I.1.3.6. Corrosion-Erosion:

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 [1], figure (I.5).

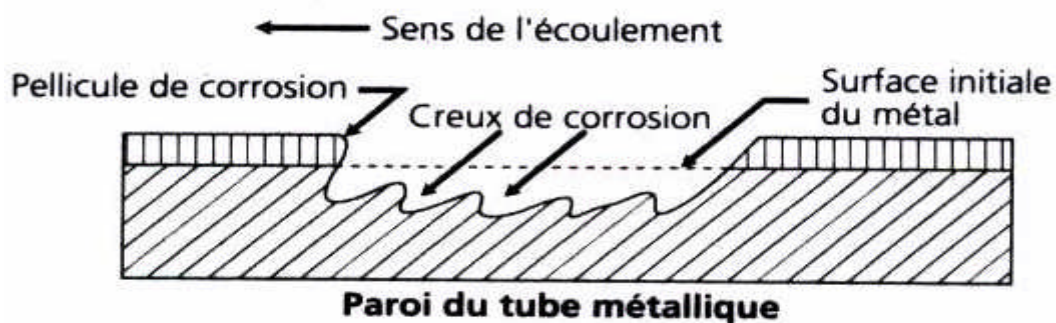


Figure (I.5) : Corrosion-Erosion [1].

I.1.3.7. 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], figure (I.6).

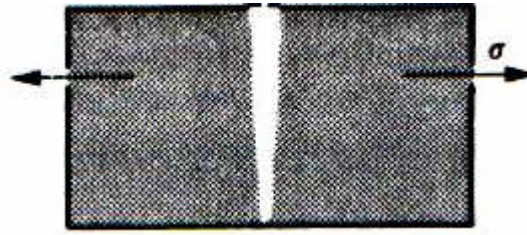


Figure (I.6) : Corrosion sous contrainte [5].

I.1.3.8. Corrosion intergranulaire:

La corrosion intergranulaire 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 et de ductilité. On rencontre ce type de corrosion, notamment dans le cas des aciers inoxydables après sensibilisation par précipitation du carbure de chrome aux joints de grains [5,7], La figure (I.7).

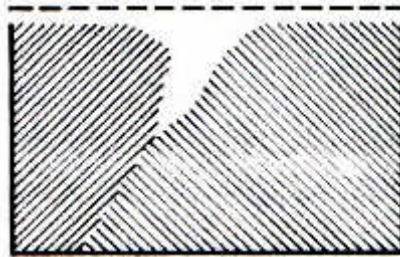


Figure (I.7) : Corrosion intergranulaire [5].

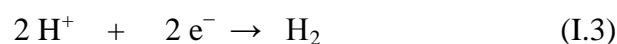
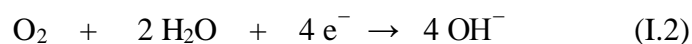
I.1.4. MECANISMES DE LA CORROSION:

Le processus de corrosion des métaux en milieu aqueux est de nature électrochimique. Ce processus repose essentiellement sur l'existence d'une différence de potentiel entre deux éléments d'une micropile qui conduit à un déplacement de l'équilibre d'oxydo-réduction, qui constitue par conséquent l'effet de micropile. Cette différence de potentiel peut résulter d'une hétérogénéité du métal et d'une aération différentielle.

Deux réactions simultanées d'oxydo-réduction atteignent cet effet micropile : la réaction anodique correspondant à l'oxydation du métal en espèce soluble

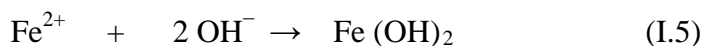


A l'inverse, la réaction cathodique (I.2) correspond à la réduction d'une espèce de ce milieu naturel, il s'agit de l'oxygène dissous s'il est présent, où les ions d'hydrogène provenant de la dissociation électrolytique dans les milieux désaérés selon la réaction (I.3) :



Ces deux réactions (I.2) et (I.3) sont dites réactions de réduction ou cathodiques.

Les ions métalliques réagissent avec d'autres ions présents dans le milieu aqueux (l'ion sulfure S^{2-} , réaction d'oxydation (I.4), l'ion hydroxyde OH^- , réaction d'oxydation (I.5)...) formant ainsi les produits de corrosion (les hydroxydes de fer, sulfure de fer...).



Ces deux réactions (I.4) et (I.5) sont dites réactions d'oxydation ou anodiques.

Ces produits se déposent sur la surface anodique et la polarisent (formant un protecteur): c'est ce qu'on appelle la polarisation anodique [5].

I.1.5. VITESSE DE CORROSION :

On mesure la vitesse de corrosion en :

- Masse par unités de surface et de temps,
- Nombre de moles par unités de surface et du temps,
- Epaisseur corrodée par unité de temps,
- Densité de courant.

Le tableau n°1 donne les facteurs de conversion entre différentes unités de mesure.

Tableau n°1 : unités de mesure de la vitesse de corrosion [5].

	$\frac{mol}{m^2 s}$	$\frac{mol}{cm^2 s}$	$\frac{A}{m^2}$	$\frac{mA}{cm^2}$	$\frac{mg}{dm^2 j}$	$\frac{mm}{an}$
$\frac{mol}{m^2 s}$	1	10^{-4}	$9.65 \times 10^4 n$	$9.65 \times 10^6 n$	$8.64 \times 10^5 M$	$3.15 \times 10^4 \frac{M}{\rho}$
$\frac{mol}{cm^2 s}$	10^4	1	$9.65 \times 10^8 n$	$9.65 \times 10^{10} n$	$8.64 \times 10^9 M$	$3.15 \times 10^8 \frac{M}{\rho}$
$\frac{A}{m^2}$	$\frac{1.04 \times 10^{-5}}{n}$	$\frac{1.04 \times 10^{-9}}{n}$	1	100	$8.96 \frac{M}{n}$	$0.327 \frac{M}{n\rho}$
$\frac{\mu A}{cm^2}$	$\frac{1.04 \times 10^{-7}}{n}$	$\frac{1.04 \times 10^{-11}}{n}$	0.01	1	$8.96 \times 10^{-2} \frac{M}{n}$	$3.27 \times 10^{-3} \frac{M}{n\rho}$
$\frac{mg}{dm^2 j}$	$\frac{1.16 \times 10^{-5}}{M}$	$\frac{1.16 \times 10^{-10}}{M}$	$0.112 \frac{n}{M}$	$11.2 \frac{n}{M}$	1	$\frac{3.65 \times 10^{-2}}{\rho}$
$\frac{mm}{an}$	$3.17 \times 10^{-5} \frac{\rho}{M}$	$3.17 \times 10^{-9} \frac{\rho}{M}$	$3.06 \frac{n\rho}{M}$	$306 \frac{n\rho}{M}$	27.4ρ	1

Telle que M = masse atomique en g/mol, ρ = masse volumique en g/cm³, n = nombre de charges (adimensionnel).

I.1.6.FACTEURS INFLUENTS SUR LA CORROSION :

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et il est très important d'en dresser une liste. On peut les classer en quatre groupes principaux (tableau n° 2).

La corrosion met en jeu la présence de deux partenaires principaux, le métal ou l'alliage et le réactif (milieu environnant). Il vient s'ajouter à cela différents facteurs définis au (tableau n° 2).

Tableau n° 2 : principaux facteurs influents sur la corrosion [7].

Facteurs définissant les modes d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendants du temps
-Concentration du réactif -Teneur en oxygène -pH du milieu -Température -Pression -Agitation -Vitesse d'écoulement -Evolution avec le temps -Renouvellement	-Composition du métal ou de l'alliage -Procédé d'élaboration -Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique -Structure physico-chimique -Ecrouissage	-Etat de surface -Moyens de protection -Sollicitations mécaniques -Courants vagabonds -Formes de pièces -Conditions d'entretien -Emploi d'inhibiteurs -Soudure, brasure, contact de métaux différents, rivetage, agrafage par recouvrement -Effet biologiques	-Vieillessement -conditions d'entretien -Tensions mécaniques (alternances éventuelles) -Température (variations brusques possibles) -Modification des enduits de protection

I.1.7.MOYENS DE LUTTE CONTRE LA CORROSION :

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux antagonistes, le métal ou l'alliage d'une Part, la solution d'autre part. Ainsi, il sera possible de lutter contre ses effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux antagonistes. En ce qui concerne la solution, la plupart du temps il est impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion souvent de type anionique pouvant polariser la micropile.

Il est en général plus facile d'agir sur la nature du métal, une première méthode de protection très souvent utilisée consiste à construire les installations en matériaux à bas prix et à les recouvrir d'un revêtement mince qui les isole du réactif corrosif. La seconde méthode consiste à modifier le processus électrochimique de corrosion en portant le métal à protéger à un potentiel pour lequel l'intensité du courant anodique est très faible ou nul, c'est la protection électrochimique.

I.1.7.1. Protection par revêtement :

Un revêtement ayant pour fonction d'isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. A cet effet, il faut préparer soigneusement les surfaces à traiter ; c'est-à-dire éliminer toute trace d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons. Et pour cela il y a deux types de revêtements, métallique et non métallique [8].

I.1.7.2. Protection électrochimique :

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles locales. Pour supprimer le phénomène de corrosion, il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible. Deux types de protection peuvent envisagés :

I.1.7.2.1. Protection anodique :

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{cor} < E_p$). Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant, même en l'absence de revêtement organique [5].

I.1.7.2.2. Protection cathodique :

La protection cathodique consiste à établir un état d'immunité par polarisation cathodique du métal à protéger. Ceci se réalise par l'abaissement du potentiel de ce métal suffisamment bas jusqu'à ce qu'on atteigne son domaine d'immunité. Ainsi on arrive à réduire considérablement sa vitesse de corrosion en empêchant le passage des ions du métal vers la solution. Deux types de protection peuvent être envisagés :

1- Protection par anode réactive ou sacrificielle :

Le métal à protéger est relié électriquement à une électrode constituée par un métal moins noble que lui et qui joue le rôle d'anode dans la pile ainsi formée. Si le potentiel que prend le métal à protéger est suffisamment négatif, celui-ci n'est plus attaqué car la réaction élémentaire anodique ne peut plus se produire (figure I.8) [3].

2- Protection par courant imposé :

Dans ce mode de protection, on utilise un générateur extérieur de force électromotrice (f.e.m) réglable et une anode auxiliaire (figure I.9) [9].

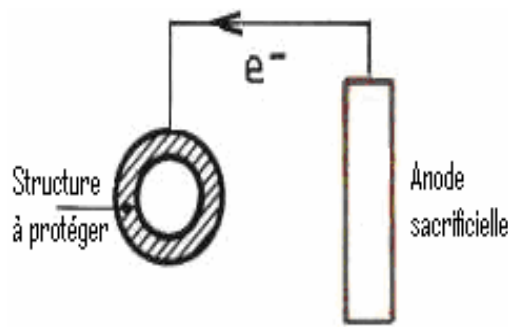


Figure (I.8) : Protection par anode Sacrificielles [9].

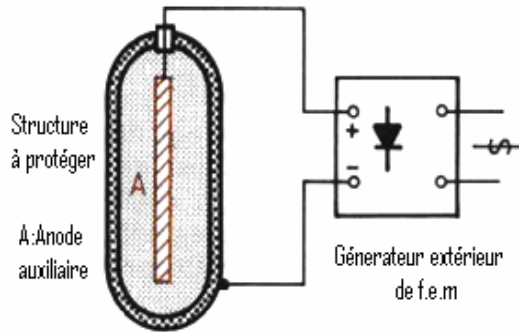


Figure (I.9) : Protection cathodique par Courant imposé [9].

I.1.7.3. Protection par inhibiteur de corrosion:

Les inhibiteurs sont des produits ajoutés au milieu corrosifs (amines, phosphates, benzoates, etc.) qui agissent directement sur le mécanisme réactionnel, et intervenant directement sur le mécanisme réactionnel en l'intervenant dans la région interphase métal-solution et modifient ainsi les courants d'échange [9].

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs :

- Les inhibiteurs anioniques ;
- Les inhibiteurs cationiques ;
- Les inhibiteurs mixtes ;

Les inhibiteurs les plus utilisés sont les inhibiteurs anioniques.

I.2. LES ACIERS AU CARBONE

I.2.1. DEFINITION :

On définit par aciers au carbone, des aciers de haute qualité élaborés avec un soin particulier, en général au four à arc et calmés au silicium dont la teneur en carbone peut aller de 0,6 à 1,8%. Caractérisés par une faible pénétration de trempe, ils peuvent être considérés comme les représentants classiques des aciers fins [10].

Les aciers au carbone représentent environ 90 % en volume de l'acier utilisé. Leur application est notamment dans la construction: les ponts, les conteneurs, des poutres, les tôles de Châssis de voiture, des bateaux etc. sont des exemples d'application. Vu ces applications, les exigences principales aux aciers au carbone sont: résistance mécanique élevée, ductilité/ténacité élevée, et soudabilité.

I.2.2.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 presque toujours, en plus du fer et du carbone, les cinq éléments suivants :

- Silicium, provenant de la réduction de la silice au haut fourneau, ou des additions d'affinage ;
- Manganèse, provenant de la réduction des oxydes de manganèse au haut fourneau, ou des additions d'affinage ;
- Soufre, provenant du minerai ou du coke ;
- Phosphore, provenant du minerai et éventuellement du coke ;
- Cuivre, provenant de l'introduction de pièces en cuivre, ou en acier au cuivre, parmi les riblons utilisés dans le procédé par dilution –oxydation, ou exceptionnellement de la présence de cuivre dans le minerai (résidus de grillage des pyrites)

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 :

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

Ces normes limitent en outre comme suit les teneurs des autres éléments qui peuvent s'introduire dans les aciers par les riblons : Ni \leq 0,5 % ; W, Co, Ti, Al, chacun \leq 0,3 % ; Cr \leq 0,25 % ; V \leq 0,05 % ; autres éléments, chacun \leq 0,1 % ; Elles excluent la présence du bore [11].

I.2.3.DIAGRAMME FER –CARBONE :

Si l'on se limite aux états d'équilibre métastable, dans lesquels le carbone ne se présente jamais sous formes de graphite, les alliages fer-carbone sont représentés à la pression ordinaire par le diagramme d'équilibre de la figure (I.10).

Ce diagramme est caractérisé essentiellement :

-en ce qui concerne la solidification, par l'existence de deux solutions solides distinctes, la solution solide δ et la solution solide γ (austénite), et d'un composé défini Fe_3C (cémentite), donnant avec l'austénite un eutectique (ledeburite) ;

-en ce qui concerne les transformations à l'état solide, par la transformation au refroidissement, entre 1500 et 1400⁰C de la solution solide δ en solution solide γ (réaction péritectique et transformation polymorphique totale), puis la transformation entre 1140 et 700⁰C de la solution solide γ avec, selon la teneur en carbone, apparition de Fe_3C ou d'une nouvelle solution solide α (ferrite), et finalement formation, à partir de l'austénite résiduelle, d'un eutectoïde (perlite) de ces deux constituants.

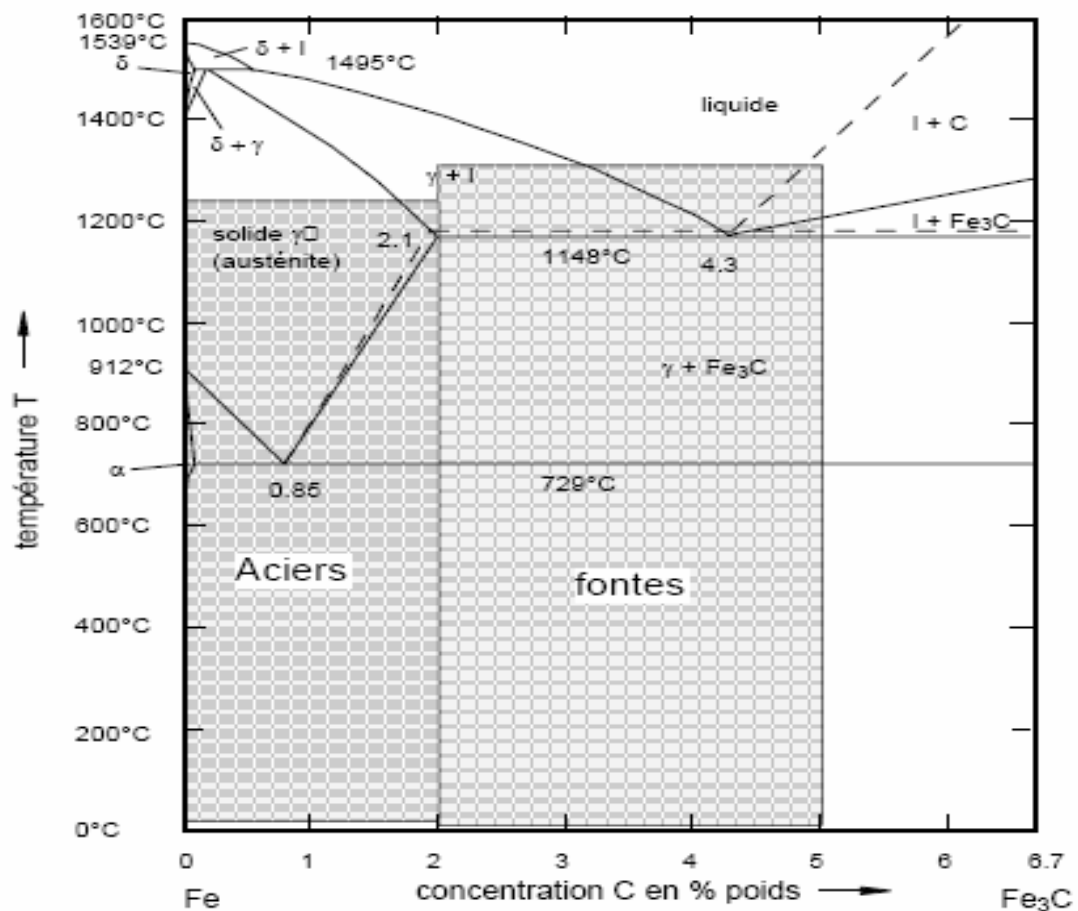


Figure (I.10) : Diagramme de phase du système fer - carbone [2].

I.2.3.1.LES CONSTITUANTS D'EQUILIBRE DES ALLIAGES FER- CARBONE :

I.2.3.1.1.Solution solide δ :

La solution solide δ est une solution solide d'insertion du carbone dans le fer cubique centré. Le paramètre du réseau de ce constituant serait, à 1425°C, de 0,293 nm. la teneur en carbone de la solution solide δ étant toujours faible, cette solution solide est appelée, fer δ [11].

I.2.3.1.2.Solution solide γ (austénite) :

L'austénite est une solution solide d'insertion du carbone dans le fer cubique à faces centrées, la solubilité du carbone en poids de 18 % environ. En fait cette solubilité atteint son maximum vers 1150 °C avec environ 2 % de carbone, ce qui correspond déjà sensiblement à 30 % de cémentite Fe_3C . Le paramètre du réseau de l'austénite est à 900°C, de 0,360 nm [11].

I.2.3.1.3. Solution solide α (ferrite) :

La ferrite est une solution solide d'insertion du carbone dans le fer cubique centré ; la teneur en restant très faible (moins de 0,05 %), le paramètre de réseau s'identifie à celui du fer (0,286 nm à la température ordinaire), la ferrite a une dureté (HB = 100) [11].

I.2.3.1.4. Cémentite Fe_3C :

La cémentite est une combinaison définie Fe_3C , contenant environ 6,7 % de carbone et cristallisent dans le système orthorhombique. La maille, comprenant quatre atomes de cémentite, a pour paramètres ($a = 0,448$ nm, $b = 0,503$ nm et $c = 0,670$ nm). De tous les constituants d'équilibre des alliages fer- carbone, c'est le plus dur (HB = 700) [11].

I.2.3.1.5. Perlite :

Contrairement aux constituants précédentes, dont chacun représente une seule phase, la perlite est un agrégat de deux phases : ferrite et cémentite.

Elle contient 0,8 % seulement de carbone, ce qui correspond en poids à moins de 14 % de cémentite. Effectivement, la perlite formée de fines lignes de cémentite avec des bandes de ferrite beaucoup plus larges [11].

I.2.4. CARACTERISTIQUES DES ACIERS AU CARBONE :

La faible teneur en carbone se traduit par un taux de ferrite important qui représente une surface anodique importante par rapport au taux de perlite qui représente une surface cathodique faible. Ceci peut éviter une corrosion intergranulaire et favoriser une corrosion uniforme. L'acier au carbone a les caractéristiques mécaniques suivantes :

- Résistance à la traction de 275 à 1380 MPa ;
- Dureté entre 100 à 500 Brinell ;
- Allongement de 5 % à 50 % [1].

I.2.5. ASPECT THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION :

La thermodynamique permet de calculer l'énergie libre dans le cas des métaux purs placés dans des conditions bien définies et, par la suite, elle permet de prévoir leur comportement. En effet, les réactions observées en corrosion obéissent, comme les autres réactions, aux lois de la mécanique chimique ; un métal ne peut se corroder que s'il est instable par rapport à son produit de corrosion ou, encore, si le système formé par le métal et le milieu environnant possède une énergie libre positive.

I.2.5.1. LE POTENTIEL STANDARD DE QUELQUES ÉLÉMENTS :

Portant, la comparaison des potentiels d'équilibre de différentes réactions d'électrode s'avère nécessaire en électrochimie et en corrosion. Dans ce but, par convention, on définit une échelle de potentiels standard des électrodes en attribuant arbitrairement la valeur zéro au potentiel d'équilibre de l'électrode d'hydrogène, sous conditions standard ($P_{\text{H}_2} = 1$ bar (1 atm), $T = 298$ K, $a_{\text{H}^+} = 1$).

Le (tableau n°3) donne les valeurs du potentiels normaux d'oxydation de quelque éléments métalliques.

Tableau n°3: potentiels standard d'oxydations d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène [5].

Réactions d'électrodes	Potentiels normaux d'oxydation E_0 (volts), 25°C
$\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^-$	3,05
$\text{K} = \text{k}^+ + \text{e}^-$	2,93
$\text{Ca} = \text{Ca}^{++} + 2\text{e}^-$	2,87
$\text{Na} = \text{Na}^+ + \text{e}^-$	2,71
$\text{Mg} = \text{Mg}^{++} + 2\text{e}^-$	2,37
$\text{Be} = \text{Be}^{++} + 2\text{e}^-$	1,85
$\text{U} = \text{U}^{+3} + 3\text{e}^-$	1,80
$\text{Hf} = \text{Hf}^{+4} + 4\text{e}^-$	1,70
$\text{Al} = \text{Al}^{+3} + 3\text{e}^-$	1,66
$\text{Ti} = \text{Ti}^{++} + 2\text{e}^-$	1,63
$\text{Zr} = \text{Zr}^{+4} + 4\text{e}^-$	1,53
$\text{Mn} = \text{Mn}^{++} + 2\text{e}^-$	1,18
$\text{Nb} = \text{Nb}^{+3} + 3\text{e}^-$	1,1
$\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2\text{e}^-$	0,763
$\text{Cr} = \text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^-$	0,74
$\text{Ga} = \text{Ga}^{+3} + 3\text{e}^-$	0,53
$\text{Fe} = \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$	0,440
$\text{Cd} = \text{Cd}^{++} + 2\text{e}^-$	0,403
$\text{In} = \text{In}^{+3} + 3\text{e}^-$	0,342
$\text{TI} = \text{TI}^+ + \text{e}^-$	0,336
$\text{Co} = \text{Co}^{++} + 2\text{e}^-$	0,277
$\text{Ni} = \text{Ni}^{++} + 2\text{e}^-$	0,250
$\text{Mo} = \text{Mo}^{+3} + 3\text{e}^-$	0,2
$\text{Sn} = \text{Sn}^{++} + 2\text{e}^-$	0,136
$\text{Pb} = \text{Pb}^{++} + 2\text{e}^-$	0,126
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,000
$\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 2\text{e}^-$	-0,337
$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{++} + \text{e}^-$	-0,789
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	-0,800
$\text{Pd} = \text{pd}^{++} + 2\text{e}^-$	-0,987
$\text{Hg} = \text{Hg}^{++} + 2\text{e}^-$	-0,854
$\text{Pt} = \text{Pt}^{++} + 2\text{e}^-$	-1,2
$\text{Au} = \text{Au}^{+3} + 3\text{e}^-$	-1,50

I.2.5.2. Correspondance approchée entre les différentes électrodes de référence :

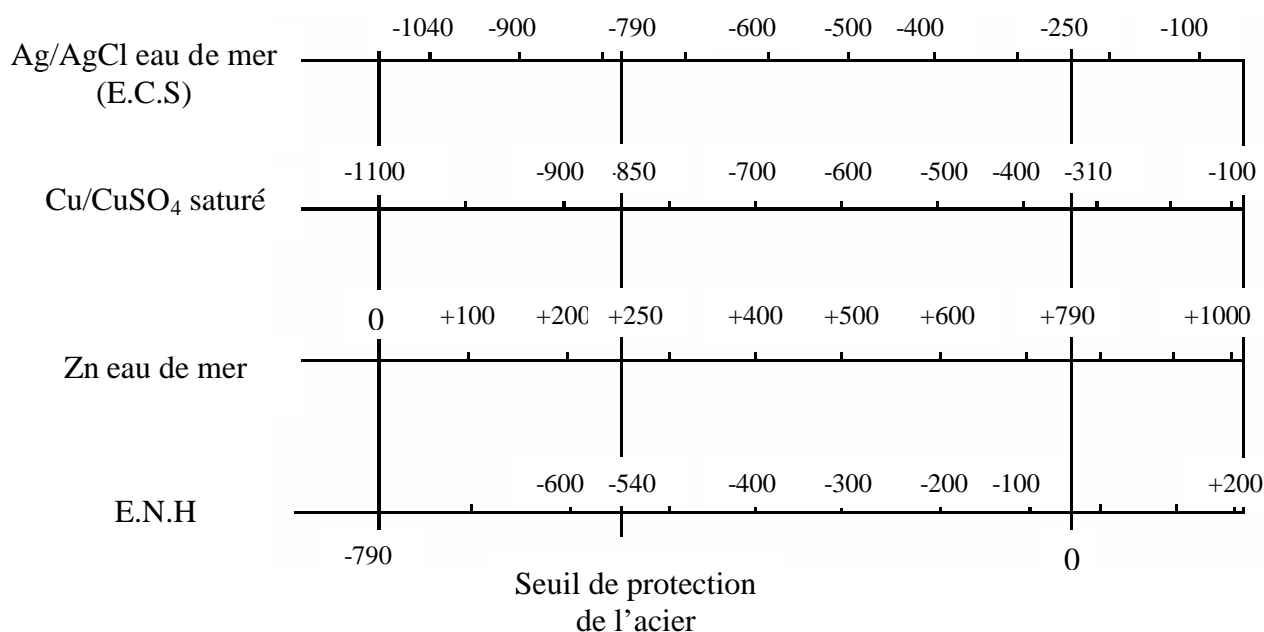


Figure (I.11) : correspondance approchée entre les différentes électrodes de référence (valeurs en mV) [5].

I.2.5.3. DIAGRAMME DE POURBAIX :

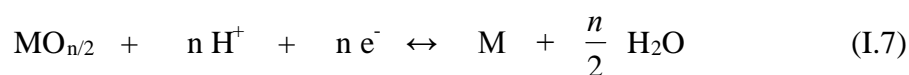
Les diagrammes de pourbaix indiquent les limites de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, en fonction du pH et de la tension. Ces diagrammes permettent aussi d'affirmer que dans telle conditions de pH et d'aération du milieu agressif, tel métal peut être corrodé ou immunisé, sans donner d'indication sur la vitesse d'une telle évolution [1].

Ces diagrammes sont obtenus en étudiant les différents équilibres correspondant aux différentes réactions d'électrode et les différentes réactions chimiques susceptibles de se produire à l'interface.

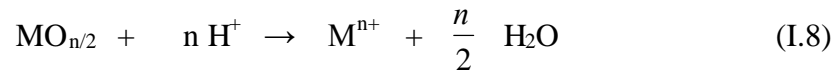
- Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions :



- Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde :



- Equilibre chimique en milieux acide entre un oxyde et des ions dissous :



La figure (I.11) illustre le diagramme de pourbaix :

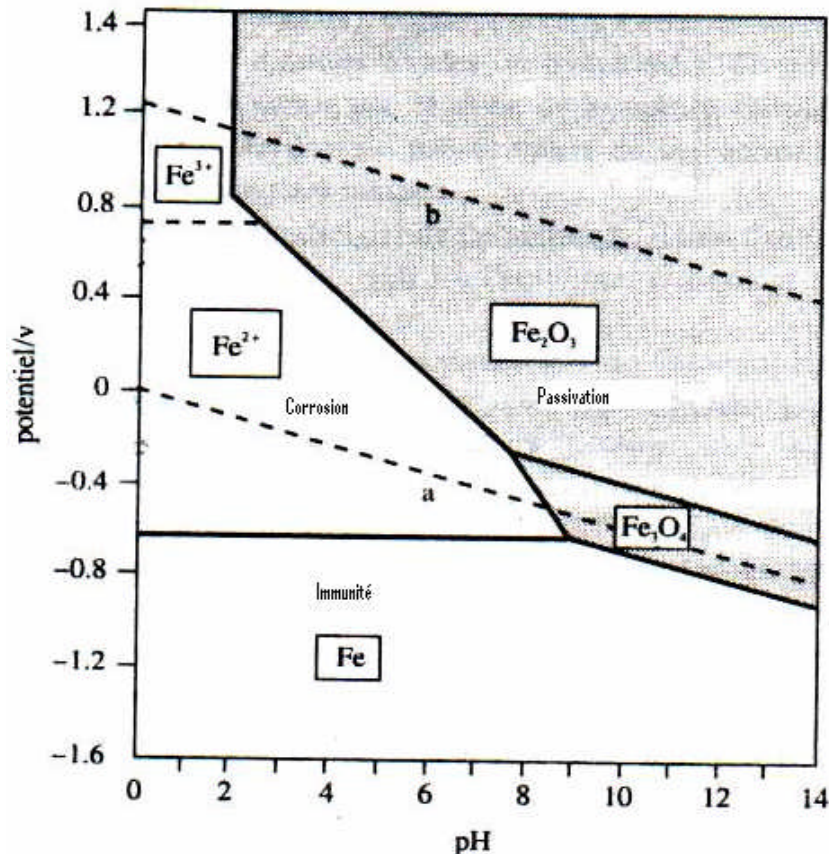


Figure (I.12) : Le diagramme de pourbaix [5].

I.2.5.4. POTENTIEL D'ÉQUILIBRE D'UNE ÉLECTRODE :

Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) est le potentiel réversible d'une électrode représentant la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution ; où à l'équilibre les deux potentiels étant constants.

Le potentiel d'une électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car un expérimentateur ne peut mesurer qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile électrochimique [3].

La thermodynamique permet de le calculer en utilisant la relation de NERNST:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log (a_M^{+n}) \quad (I.9)$$

Où:

E_{eq} (v): potentiel d'équilibre lié à la variation d'enthalpie libre G correspondant à la réaction :



Par la relation :

$$G = -n F E_{eq} \quad (I.11)$$

E_0 (v) : Potentiel normal du métal. Il correspond au cas de l'activité a_M^{+n} des ions du métal dans la solution égale à 1.

R : Constante des gaz parfait (J/mole.K)

T : Température

n : nombre d'électrons échangés dans les réactions cathodiques et anodiques.

F : Constante de faraday (= 96500 Colombs/mole).

I.2.5.5. Potentiel de dissolution :

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

Le classement des potentiels de dissolution, mesurés dans un milieu déterminé avec un ensemble de métaux et alliages, permet de constituer une série galvanique dans un milieu donné et sous des conditions déterminées (T^0 , P).

Dans une telle série, les métaux les plus réactifs sont caractérisés par les potentiels de dissolution les plus cathodiques. Alors que les plus inertes ont les potentiels les plus élevés [12].

I.3.LA CORROSION DANS UN MILIEU MARIN :

I.3.1.DEFINITION :

Le vocable (**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. Il ne s'agit pas simplement d'un cas particulier de corrosion aqueuse et, typiquement, assimiler la corrosion marine aux phénomènes se déroulant dans une solution de $0,5 \text{ mole.L}^{-1}$ de (NaCl) constituerait une approximation très grossière. Ceci, découle des propriétés particulières, uniques, de l'environnement marin.

En règle générale, cet environnement doit être considéré comme un milieu aqueux dynamique, contenant des sels dissous, des gaz, des composés organiques, des solides non dissous et des micro-organismes vivants [2].

I.3.2.SPECIFICITE DU MILIEU MARIN:

Rappelons d'abord que l'eau de mer recouvre plus de 70% de la surface terrestre. Il est donc difficile d'en faire abstraction et ce d'autant plus qu'il s'agit d'un milieu riche en ressource variées. L'homme, par nécessité, s'y est donc rapidement aventuré et c'est lorsque les métaux ont fait leur apparition dans le domaine naval, sous forme de clous utilisés pour fixer la charpente des navires, que la corrosivité de l'eau de mer a été remarquée. Au XV siècle, les écrits décrivent des voies d'eau causées dans les bateaux par la réduction du diamètre des clous en contact avec l'eau de mer. Au XVIII siècle, un rapport de l'amirauté anglaise mentionne le premier cas répertorié de corrosion bimétallique.

I.3.2.1.CARACTERISTIQUE DE L'EAU DE MER :

I.3.2.1.1.Salinité :

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

I.3.2.1.2.Gaz dissous :

Ce sont les gaz de l'air qui se dissolvent dans l'eau de mer en surface. En ce qui concerne l'oxygène il faut ajouter l'O₂ produit par photosynthèse (les algues, les bactéries, assimilent CO₂ et la lumière solaire pour produire O₂) [13].

A 20° et pour une salinité normale de 3,5 % on trouve :

Oxygène	5,25ml/l
Azote	9,60ml/l
Argon	0,25ml/l
CO ₂	0,23ml/l

I.3.2.2.3.pH:

Le pH est compris entre 7,8 et 8,3. Il peut descendre à 7 en présence de H₂S.

I.3.2.2.4.Resistivité :

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

L'eau de mer contient en outre : des composés organiques dissous (< 2 ppm), des solides en suspension (5mg/l), composés de minéraux colloïdaux d'organismes vivants etc. (leur taille moyenne varie de 10 à 50 μm [13].

I.3.3. BIOCORRSION:

I.3.3.1.DÉFINITION :

La corrosion induite par les microorganismes, le plus souvent appelée <<biorrosion>>, implique tous les phénomènes de corrosion où les microorganismes agissent soit 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 [4].

La biorrosion résulte de la conjugaison défavorable de trois facteurs (figure I.12).

1. Un milieu aqueux (eau de mer), généralement jugé peu agressif (biorrosion en milieu aérobie ou anaérobie) ;
2. un matériau réputé compatible avec les conditions d'exposition (c'est la biorrosion des aciers non ou peu alliés, des aciers inoxydables, du cuivre et de ses alliages, de l'aluminium.....) ;
3. des microorganismes dont la présence sont inattendus.

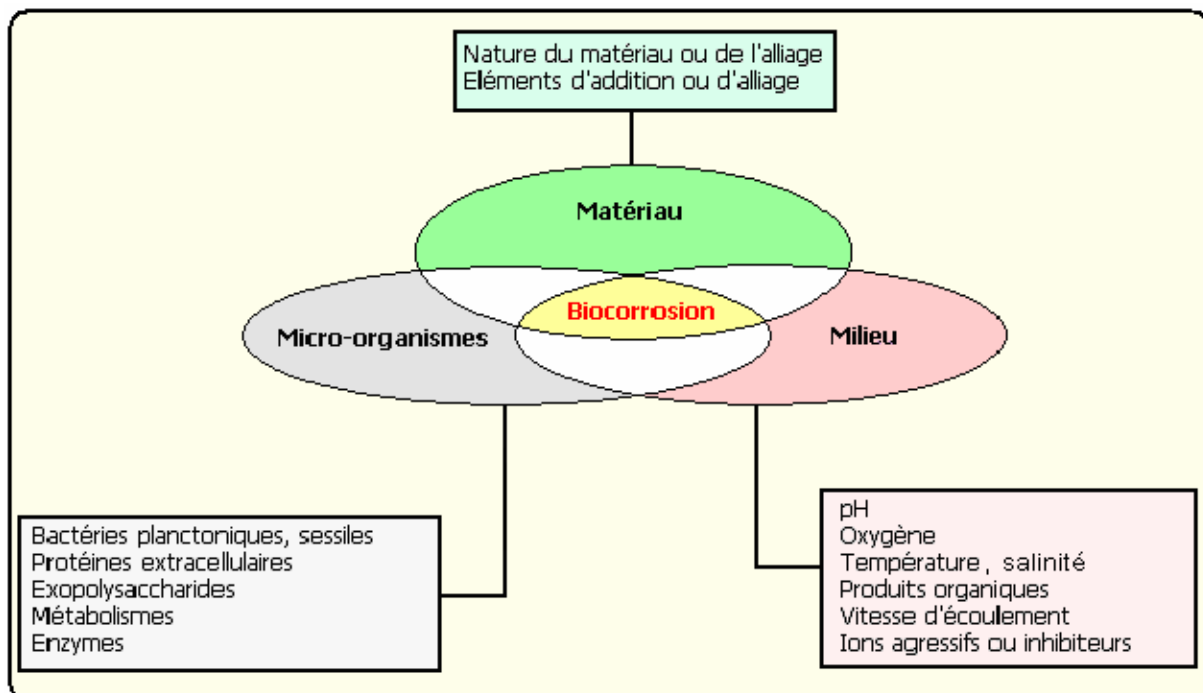


Figure (I.13) : Biodégradation des matériaux métalliques ou biorrosion : interaction matériau-milieu-microorganismes [14].

I.3.3.2 Les mécanismes de la biorrosion :

Le mécanisme d'attaque microbienne des métaux fait intervenir trois actions [4] :

1. Le premier mode est chimique, par production de substances corrosives tel que le gaz carbonique, acide sulfurique ou des acides organique.
2. Le second mode, par action correspond à la dépolarisation d'un système électrochimique, ou encore par déplacement d'un équilibre d'oxydo-réduction.

3. Le troisième mode implique une réaction de dépôt responsable physiquement d'une pile électrochimique d'aération différentielle.

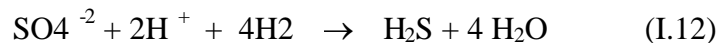
I.3.3.2.1. La dépolarisation cathodique et anodique

Le processus de corrosion des métaux en milieu aqueux est de nature électrochimique, les micro-organismes ne viennent pas modifier cette nature électrochimique de la corrosion.

En fait, toute substance ou mécanisme utilisant l'hydrogène cathodique dépolarise le système et la corrosion s'installe ou commence c'est à ce stade qu'interviennent les ferro-bactéries et les bactéries sulfato-réductrices [4].

I.3.3.2.1.1. La dépolarisation cathodique :

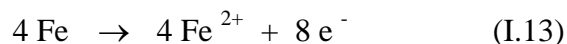
Au niveau de la cathode certaines BSR possèdent une enzyme «hydrogénase » qui oxyde l'hydrogène cathodique en réduisant les sulfates contenus dans l'eau [4], selon la réaction :



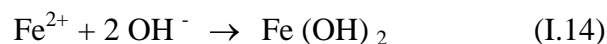
I.3.3.2.1.2. La dépolarisation anodique :

Au niveau de l'anode les ferrobactéries oxydent le fer et accumulent l'hydroxyde ferrique [4].

Ce processus aboutit à une dissolution continue du métal allant jusqu'à la perforation.



Une partie des ions ferreux va se combiner aux ions hydroxydes :



Une autre partie des ions ferreux vont réagir au niveau de l'anode avec des ions sulfure :



I.3.3.3. MICRO-ORGANISMES :

Les principaux micro-organismes associées à la corrosion des métaux (fontes, aciers ordinaires ou aciers inoxydables) sont présentés dans la figure (I.14).

Ces divers micro-organismes coexistent dans des biofilms. Dans cette association avec des surfaces métalliques, ils peuvent agir sur les réactions cathodiques ou anodiques et modifier ainsi les processus électrochimiques au niveau de l'interface métalochimie.

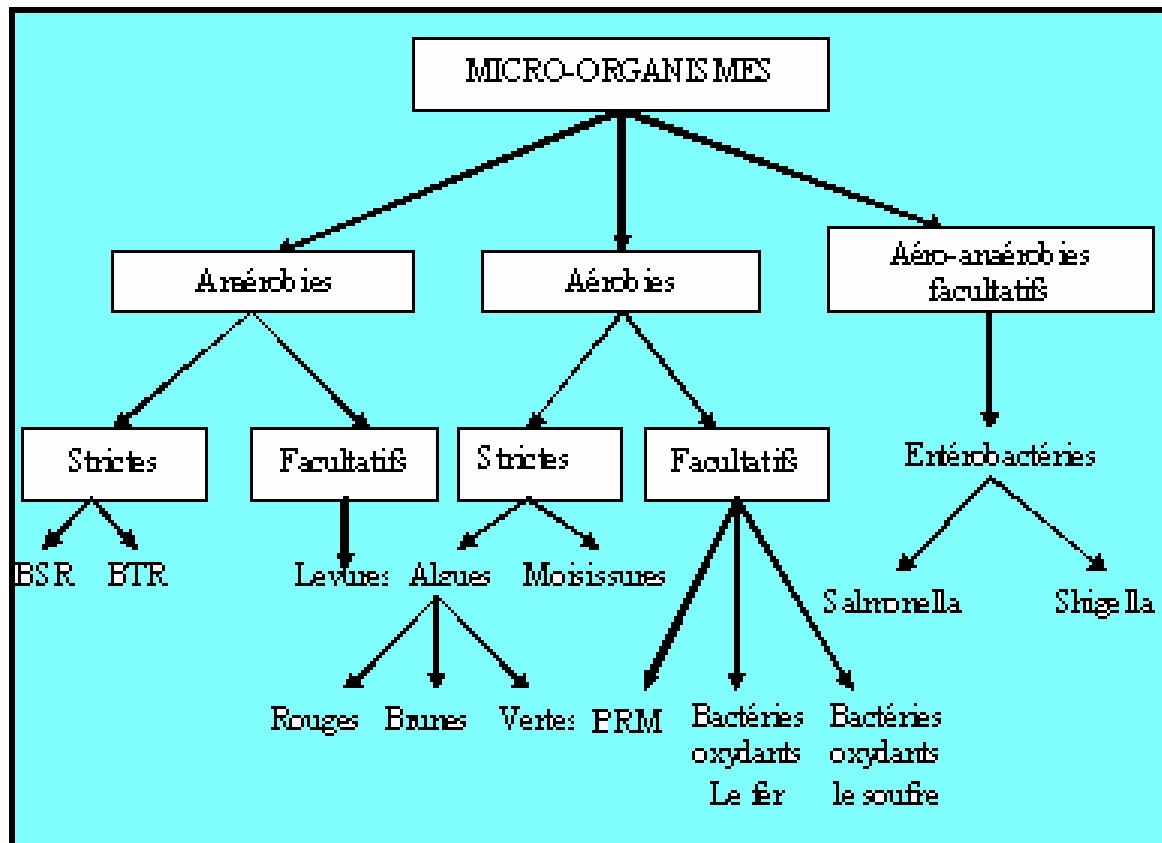


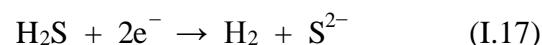
Figure (I.14) : l'arbre des micro-organismes [15].

I.3.3.3.1. Micro-organismes anaérobies :

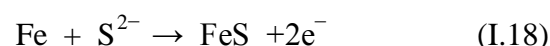
I.3.3.3.1.1. Anaérobies strictes :

a. Bactéries sulfato-réductrices (BSR) :

Les bactéries sulfato-réductrices font partie des composants microbiens des couches sédimentaires depuis des milliards d'années. En s'insérant dans le cycle du soufre, ces bactéries parviennent à tirer de l'énergie à partir de la réduction anaérobie du soufre, la respiration sulfatée. Comme source d'énergie, elles utilisent des composés du carbone et de l'hydrogène. La caractéristique principale des réactions anaérobies des bactéries sulfatoréductrices est la formation d'hydrogène sulfuré comme suit :



Ainsi que de la formation d'un film en sulfure de fer selon la réaction :



Ce film comparé au matériau de base, à un effet cathodique.

Ces bactéries supportent une large gamme de température et de pH. Pour que leur développement soit optimal, il faut :

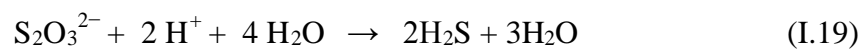
- Une situation anaérobie,
- De grandes quantités de sulfates disponibles,

- Une source de carbone organique [15].

b. Bactéries thiosulfato-réductrices (BTR) :

Le nom de «bactéries thiosulfato-réductrices» est conventionnellement réservé aux bactéries qui effectuent la réduction des ions thiosulfates sans la capacité de réduction des sulfates. Au cours de ce processus, une faible quantité du soufre réduite, mais la quasi-totalité est libérée dans l'environnement essentiellement sous forme d'hydrogène sulfurés (H_2S) corrosif. Ces bactéries sont anaérobies strictes, gram négatif, elles constituent un groupes écophysiologique de type morphologique très varié, il comprend, en effet, des formes ; cocoïdes, vibrioniques, spirochètes, mais il s'agit, pour la plupart, de bâtonnets. Leur température optimale est de $37^{\circ}C$ [16].

La réaction de réduction de l'ion thiosulfate est conventionnellement la suivante :



I.3.3.1.2. Anaérobies facultatifs:

a. Les levures :

Les levures sont des champignons chez lesquels la forme unicellulaire est prédominante (figure (I.14)). Elles se distinguent aisément des bactéries par leur taille plus grande et par leur reproduction végétative s'effectuant le plus souvent par bourgeonnement. Leur reproduction sexuée conduit le plus souvent à la formation d'asques, leur taille varie considérablement. Elles sont généralement sphériques ou de forme ovoïde. Elle n'ont pas de flagelle mais possèdent la plupart des organites des autres cellules eucaryotes [17,18].

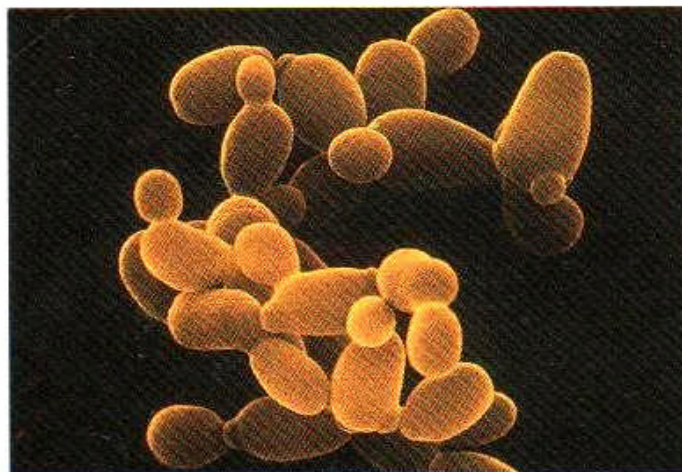


Figure (I.14) : La levure unicellulaire microscopique [17].

I.3.3.3.2. Micro-organismes aérobies:

I.3.3.3.2.1. Aérobie strictes :

a. Les algues :

Les algues sont principalement des organismes photosynthétiques de répartition mondiale, généralement aquatiques ou vivant dans des milieux très humides. Le terme algue s'applique à la fois aux algues pluricellulaires et un grand nombre de formes unicellulaires appartenant au règne des protistes. Les algues pluricellulaire appartenant au règne végétal et en constituent les formes les plus primitives, avec un appareil végétatif exempt de tiges, de feuilles et de racines. Cet appareil végétatif est appelé thalle, raison pour laquelle les pluricellulaires sont classées parmi les organismes thallophytes. Par contre, les algues unicellulaires sont généralement microscopiques malgré cette petite taille, il est possible de les remarquer, car elles constituent parfois des amas flottants dans les mers.

Tout comme les végétaux supérieurs, et contrairement aux champignons, les algues unicellulaires et pluricellulaires, sont photosynthétiques, c'est-à-dire capables de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique pour fabriquer les composants dont elles ont besoin.

Les algues constituent des structures reproductrices non protégées. Chez certaines des formes morphologiquement les plus évoluées qui possèdent des tissus conducteurs, le tissu ne contient pas de lignine, un composé caractéristique des parois cellulaires des plantes ligneuses [17].

a.1. Types des algues :

Les algues présentent des couleurs variées dues à la présence de pigments particuliers masquant plus ou moins la chlorophylle. On distingue 3 lignées différentes dans les algues :

1. Les algues rouges;
2. Les algues brunes;
3. Les algues vertes.

1. Les algues rouges :

Sur trois milliers de représentants, quelques espèces d'algues rouges sont présentes en eaux douces, mais la plupart sont 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 masque 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 évoquant des têtes de rivet, et sur la composition chimique des parois cellulaires, riches en gélose ou carraghénane selon les espèces. Les réserves carbonées produites par la photosynthèse sont constituées d'un amidon particulier, l'amidon floridéen, toujours situé hors des chloroplastes, Figure (I.15) [17].



Figure (I.15) : Algue rouge macroscopique [17]

2. Les algues brunes :

Les plastes bruns de ces algues, qui comptent quelque 1 500 espèces, contiennent trois chlorophylles (a, c_1 , c_2), plus ou moins masquées par divers pigments jaunes et orangés, en particulier la fucoxanthine. 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. Figure (I.16) [17].

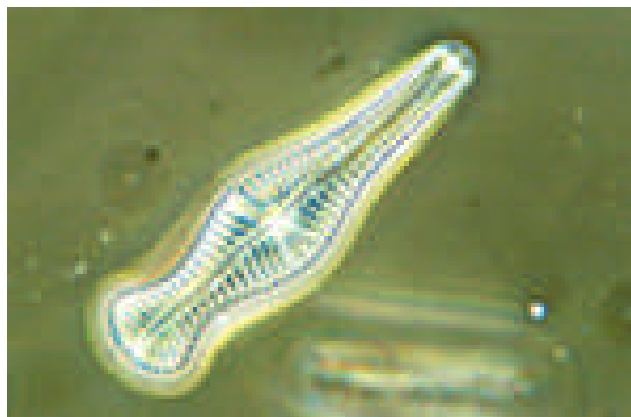


Figure (I.16) : Algue brune microscopique [17].

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, figure (I.17) [18].

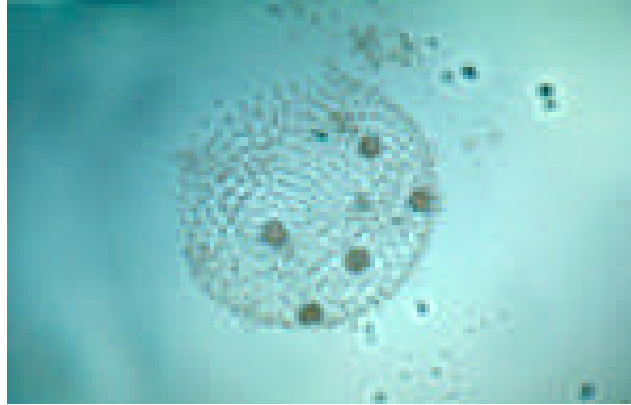


Figure (I.17) : Algue verte microscopique [17].

b. Les moisissures :

Une moisissure consiste en filaments longs, fins et ramifiés à structure cellulaire, appelés hyphes (tissu) qui forment un mycélium c'est-à-dire une masse emmêlée ou un ensemble tissulaire [17].

I.3.3.2.2. Aérobie facultatifs :

a. Bactéries oxydant le fer :

Ces bactéries se trouvent dans des solutions contenant du fer et y accélèrent le processus d'oxydation de fer vers des ions Fe^{3+} ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$; $Fe^{3+} + 3 OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$). Parmi ces bactéries, on trouve *Thiobacillus ferrooxydants*, *Spharotilus*, *Gallionella ferruginea* et *Leptotrixochracea* [15].

b. Bactéries oxydantes le soufre (sulfobactéries) :

Les sulfobactéries tirent leur énergie de l'oxydation de composés sulfurés réduits comme l'hydrogène sulfuré (H_2S) ou de l'hydrogène polysulfure (H_2S_n) et le thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) vers du sulfate (SO_4^{2-}) ou du soufre moléculaire (S^0).

Les représentants les plus importants des sulfobactéries sont les : *Thiobacillus* (flagellés, gram⁻), les *Sulfolobus* et les *Thiomicrospira* [16].

c. Bactéries réduisant les métaux (BRM) :

Ce sont des bactéries qui réduisent la valence supérieure des composés métalliques. Leur environnement naturel contient en effet souvent des hydroxydes ferriques ($Fe(OH)_3$) qui

peuvent servir d'accepteurs d'électrons dans les chaînes respiratoires de ces bactéries, les représentants les plus importants de ce groupe sont *Shewanella* et *Pseudomonas*.

Ce sont des bactéries sous forme de bâtonnet droit ou incurvé, de 0,5 à 1µm sur 1,5 à 4µm, gram négatif, mobiles grâce à des flagelles polaires, aérobie strictes, chimiorganotrophes, certaines sont chimiolithotrophes facultatifs capable d'utiliser l'hydrogène ou le CO₂ comme source d'énergie, leur température optimale de croissance est de 37°C [16].

Certaines de ces bactéries produisent des acides organiques qui peuvent attaquer les surfaces métalliques.

I.3.3.3. Micro-organismes Aéro-anaérobies facultatifs :

a. Entérobactéries :

Il ne semble pas abusif d'écrire qu'elles représentent la majeure partie des agents pathogènes à diffusion hydrique : E.coli, coliformes et shigella, enterobacter, klebsiella, salmonella, proteus, mais les plus importantes sont shigella et salmonella [19].

a.1. Les salmonella :

Ce sont des bacilles à Gram négatif, indole négatif, Citrate positif, Uréase négatif, rouge de méthyle positif et pyrovate de sodium négatif.

Ces Entérobactéries possèdent des caractères propres qui sont:

- ne possèdent le β galactosidase ni d'Uréase et ne produisent pas d'indole. A l'exception de quelques sérotypes, elles produisent l'hydrogène sulfureux et possèdent une lysine décarboxylase ;
- Ce sont des microorganismes mésophiles (T° optimale de croissance 37°), pathogène de l'intestin de l'homme et des animaux ;
- Les salmonella sont l'objet d'intérêts particulière, en raison de maladies grave qui frappent encore une proportion notable de la population [17].

a.2. Les Shigella :

Ce sont des bacilles à gram négatif mobile avec ciliature polaire ou immobile, leur dimension varie de 0.5 jusqu'à 3µm, sont aérobies ou anaérobies facultatifs, se cultivent facilement sur milieu ordinaire à base d'extrait de viandes, leurs température optimum est de 37°C [17].

I.3.3.4. Morphologie des bactéries :

Leur taille varie entre 0,2 et 10 µm avec une taille moyenne de 1 µm. ainsi 1cm³ peut contenir jusqu'à 10¹² cellules totalisant une surface active d'1 m².

La morphologie n'est pas très variée, on trouve des boules, des bâtonnets et des spirales qui peuvent se regrouper en tétrades ou par paquets plus grand [15].

I.3.3.4.1. Classification des bactéries selon leurs tolérance à la température :

Les bactéries sont classées selon leur tolérance à la température comme dans le (tableau n°4).

Tableau n°4 : Classification des bactéries selon leurs tolérance à la température [15].

Désignation	Limites de température [°C]		
	Inférieure	Supérieure	Optimales
Cryophiles	-10	20	<20
Mésophiles	5	45	20-40
Thermophiles	45	105	>45

I.3.3.5. Les biofilms :

Toute surface plongée dans un milieu humide non stérile se recouvre de micro-organismes qui forment un biofilm, et comme nous l'avons vu précédemment la présence de biofilm conditionne le phénomène de biocorrosion.

I.3.3.5.1. Définition :

Un biofilms est un manteau bactérien se développant sur une surface (eau stagnante, fissure de rocher, n'importe qu'elle surface plane ou non). Le contact avec la surface induit un état de stress pour les bactéries qui se mettent à sécréter des glycoprotéines qui favorisent l'adhérence à cette surface. Puis, les bactéries s'organisent entre elles ; maintenues par une adhésion électrostatique et grâce à la protection des glycoprotéines sécrétées, ce sont donc des structures organisées permettent aux cellules stressées de survivre et d'être réactivées au retour de conditions favorables [20].

I.3.3.5.2. Composition :

Biofilms se composent des cellules microbiennes, leurs substances polymères extracellulaires (EPS), qui facilitent l'attachement irréversible des cellules sur la surface, les précipités inorganiques dérivés de la phase aqueuse en bloc et/ou les produits de corrosion de substratum en métal.

EPS se composent d'un mélange complexe des polysaccharides cellule-dérivés, des protéines, des lipides et des acides nucléiques.

Les différentes étapes de formation d'un biofilm en fonction du temps sont indiqués sur la figure (I.18).

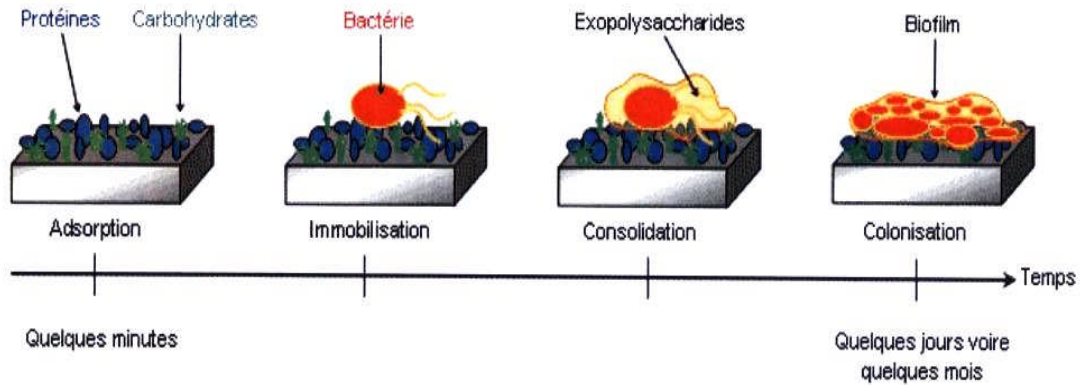


Figure (I.18) : Les étapes de la formation d'un biofilm [20].

Deux conditions essentielles doivent être réunies pour qu'un biofilm soit corrosif :

1. les conditions physico-chimiques de l'environnement proche du biofilm doivent être propices au développement bactérien et à l'activité métabolique.
2. les produits de son métabolisme doivent être agressifs pour la phase métabolique, ils le seront d'autant plus que l'environnement du biofilm est confiné.

I.3.3.6. INTERVENTION DES MICROORGANISMES DANS LA CORROSION :

La participation des micro-organismes aux processus de corrosion se manifeste par :

- Le développement de zones aérobies ;
- La consommation d'oxygène ;
- La consommation d'hydrogène cathodique, accompagné d'un effet de dépolarisation ;
- La détérioration de couche de protection par l'utilisation de composants de ces couches comme éléments nutritifs (composés carbonés) ;
- La dégradation d'inhibiteurs ou la modification des réactions anodiques et cathodiques ;
- La production de métabolites corrosifs, comme certains acides organiques ;
- La modification de la concentration en ions métalliques par l'intermédiaire de polymères extracellulaires, les micros-écosystèmes ou des produits métaboliques (H_2S) ;
- La formation de piles de concentration [15].

I.3.3.7. DOMMAGES CAUSES AUX MATERIAUX PAR DES MICRO-ORGANISMES :

Les dommages biocorrosifs se présentent généralement sous forme de corrosion perforante ou fissurante. Les réactions connues jusqu'à présent sont :

- Le courant d'électrons dans le métabolisme microbien ;
- La réduction bactérienne de sulfate ;
- La production microbienne d'acides ;
- La réduction des métaux par des bactéries et des algues ;

- La formation d'une pile de concentration (zones aérobies et anaérobies dans des biofilms) ;
- La sécrétion de substances exopolymères ;
- La mort de cellules [15].

I.3.3.8.FACTEURS AFFECTANT LA CORROSIVITE DANS LE MILIEU MARIN:

La corrosion des matériaux métalliques dans un milieu marin est principalement sous l'influence d'un certains facteurs importants sont :

I.3.3.8.1.Oxygène :

L'oxygène dissous est le moteur principal de la corrosion en milieu marin. C'est lui, qui sur les zones cathodiques provoque une demande électronique dont la satisfaction est assurée par la corrosion de la partie anodique de l'alliage. Cependant il faut distinguer, en ce qui concerne la corrosivité, deux types de matériaux :

- Ceux qui sont imparfaitement passivables et dont la vitesse de corrosion est directement proportionnelle à la concentration en oxygène dissous ;
- Ceux qui sont parfaitement passivables et dont la passivation est d'autant plus facilement maintenue que l'oxygène sont plus abondants.

La teneur en oxygène dissous augmente lorsque la salinité et la température décroissent, ces trois facteurs jouent un rôle contradictoire sur la corrosivité du milieu [13].

I.3.3.8.2.Salinité :

La salinité a des effets antagonistes sur la corrosivité à cause de l'interdépendance de différents facteurs. Etant directement proportionnelle à la concentration en chlorures et ces derniers possédant la particularité de détruire les films de passivation, une forte salinité favorise le développement des piqûres et des cavernes, de plus, étant proportionnelle à la conductivité du milieu, elle favorise la corrosion galvanique. Par contre la salinité et la teneur en oxygène dissous variant en sens inverse, une salinité élevée est moins préjudiciable aux alliage imparfaitement passivables, qu'aux alliage passivables [13].

I.3.3.8.3.Température :

L'augmentation de la température accélère en général les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et par un accroissement de la vitesse des processus d'activation et de diffusion, mais son indépendance avec les autres paramètres complique l'évaluation de ses effets. Ainsi, la teneur en oxygène dissous étant inversement proportionnelle à la température, son influence peut se trouver contrariée surtout sur les alliages non passivables. De même l'activité biologique, proportionnelle à la température risque d'aggraver la corrosion, telle que les microorganismes, comme les êtres vivants, sont profondément affectés par la température. En effet, à chaque augmentation de 10°C, la vitesse de réaction catalysée par une enzyme doublera comme celle de n'importe qu'elle réaction chimique, puisque la vitesse de chaque réaction augmente, le métabolisme sera plus actif aux températures plus élevées et le microorganisme se développera plus vite.

Il en résulte que l'influence globale de la température doit être examinée pour chaque type particulier de situation. Ainsi pour un acier au carbone, on a pu constater que sa vitesse de corrosion est pratiquement doublée de 10°C à 25°C [17,21].

I.3.3.8.4. Activité biologique :

Des organismes vivants développés sur des surfaces métalliques peuvent modifier localement les milieux et les rendre très agressifs.

Sans être à proprement parler de la corrosion bactérienne, la présence d'un voile biologique aggrave les risques de corrosion des aciers inoxydables et aciers au carbone en eau de mer vive en concentrant des chlorures et en rendant les conditions localement plus oxydantes [21].

I.3.3.8.5. vitesse du fluide:

L'épaisseur de la couche de diffusion dépend du régime d'écoulement (laminaire ou turbulent). Le taux de corrosion croît quand la vitesse de circulation croît.

La turbulence maintient une concentration élevée en oxygène en brassant de l'eau [13].

I.3.3.8.6.pH :

L'agressivité des milieux corrosifs augmente généralement quand leur pH s'écarte de la neutralité, particulièrement du côté acide [21].

CHAPITR II

CONDITIONS EXPERIMENTALES.

II : CONDITIONS EXPERIMENTALE :

II.1. METHODES ELECTROCHIMIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE DE LA BIOCORROSION :

Ces méthodes réservées à l'étude au laboratoire, consistent à obtenir une courbe de polarisation du métal plongé dans une solution d'électrolyte choisie pour ces propriétés agressives voisines de celles du milieu corrosif auquel doit être confronté le métal.

L'exploitation de la courbe de polarisation permet de déterminer les paramètres importants tels que : le potentiel de corrosion du matériau, la densité du courant de corrosion, le temps de stabilisation du potentiel à l'abandon, la vitesse de corrosion, la résistance du matériau à la corrosion, etc.

Dans le cadre de cette étude, on utilise trois méthodes principales d'étude électrochimique de la corrosion sont :

1. Méthode potentiométrique;
2. Méthode de polarisation potentiodynamique (voltampérométrie) ;
3. Méthode potentiostatique (chronoampérométrie).

II.1.1. Mesure du potentiel à l'abandon :

Afin de mesurer le potentiel à l'abandon de l'électrode (ou potentiel de corrosion), il est fait appel à la méthode dite potentiométrique. Elle consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps ($E=f(t)$). Ce potentiel est aussi appelé " potentiel au repos " ou " potentiel en circuit ouvert " ou encore " potentiel stationnaire ". En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence, lorsque aucun courant ne circule vers cette électrode de travail.

La détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode.

Le potentiel permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la " réactivité " ou à la " passivité ".

Néanmoins, ce potentiel n'est pas seulement caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature de la concentration et de la température du réactif. 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. Cependant, ce potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif.

Enfin, il est relevé que ce potentiel de corrosion n'est pas stable dans le temps, car c'est une variable transitoire. 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].

II.1.2. Méthode de polarisation potentiodynamique (voltampérométrie) [23] :

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à balayer une gamme de potentiels du domaine anodique au domaine cathodique avec une vitesse constante du potentiel. C'est pour cela que l'analyse des relations entre l'intensité du courant (i), la tension (E) et le temps (t) à l'interface électrode/électrolyte constitue le point de départ pour toute

étude du comportement électrochimique d'un matériau métallique en contact avec une solution électrolytique.

En pratique la relation « $i - E - t$ » peut être établie en enregistrant les courbes intensité – temps pour différents potentiels appliqués à l'électrode et de construire une surface tridimensionnelle (intensité – temps – potentiel). Cependant une telle manipulation demande un travail considérable à la fois du point de vue expérimental et celui de l'analyse des relations des résultats, car ceci nécessite la réalisation de l'expérience pour toute une gamme de potentiels afin de pouvoir balayer la totalité de la zone de tensions, à explorer, avec un pas de l'ordre du millivolt ; ajouter à cela le fait que chacune de ces expériences doit être reconduite plusieurs fois afin de s'assurer de sa reproductibilité.

Selon la théorie du potentiel mixte, les réactions chimiques sont divisées de réaction d'oxydation et de réaction de réduction comme suit :



Lorsque 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, suivant le domaine où l'on se place, 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 (II.3) comme suit :

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

Où :

i : Densité de courant (mA/cm^2).

i_{corr} : Densité de courant d'échange (mA/cm^2).

E_{imp} : Potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (mV).

b_a et b_c : Respectivement, les pentes de Tafel anodique et cathodique ($\text{V}/\text{décade}$).

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 un cas particulier d'application de la relation (II.3), telle que la méthode de la résistance de polarisation.

II.1.2.1. Méthode de résistance de polarisation linéaire:

Cette méthode présente l'avantage de faire intervenir la courbe de polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion du métal, dans la région où cette courbe est linéaire. Si les mesures s'effectuent à ± 10 mV autour du potentiel de corrosion E_{corr} et ceci en économisant du temps et de la matière.

D'après l'équation (II.3) de Butler – Volmer simplifier, dans le cas de la corrosion, si on pose $\eta = E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}}$ on aura alors :

Au voisinage de E_{corr} :

$$E \approx E_{\text{corr}} \Rightarrow \eta = E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}} \approx 0 \quad (\text{II.4})$$

Afin de simplifier la forme exponentielle, on utilise le développement limité de celle-ci au voisinage de zéro en négligeant les termes d'ordre supérieur.

$$\exp(x) \Big|_{x \rightarrow 0} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots + \frac{x^n}{n!} \approx 1 + x \quad (\text{II.5})$$

Donc pour $\eta \approx 0$, l'équation (I.1) devient :

$$I(\eta)_{\eta \approx 0} = i_{\text{corr}} \left(1 + \frac{2.3\eta}{b_a} - \left(1 - \frac{2.3\eta}{b_c} \right) \right) \quad (\text{II.6})$$

Après réarrangement elle devient :

$$\eta = \frac{i(\eta)_{\eta \approx 0}}{2.3i_{\text{corr}}} \cdot \left(\frac{b_c b_a}{b_c + b_a} \right) \quad (\text{II.7})$$

De cette équation l'expression de la résistance de polarisation s'écrira :

$$R_p = \frac{dE}{dI} \Big|_{E \approx E_{\text{corr}}} = \frac{d\eta}{di} \Big|_{\eta \approx 0} = \frac{1}{2.3i_{\text{corr}}} \cdot \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \quad (\text{II.8})$$

Avec l'équation de Stern et Geary, en fonction des coefficients de Tafel et de la résistance de polarisation, pour les faibles polarisations (<10mV) :

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (\text{II.9})$$

La résistance de polarisation est tirée directement de la courbe de polarisation qui, au voisinage du potentiel de corrosion, se présente comme une droite de pente R_p , figure (II.1).

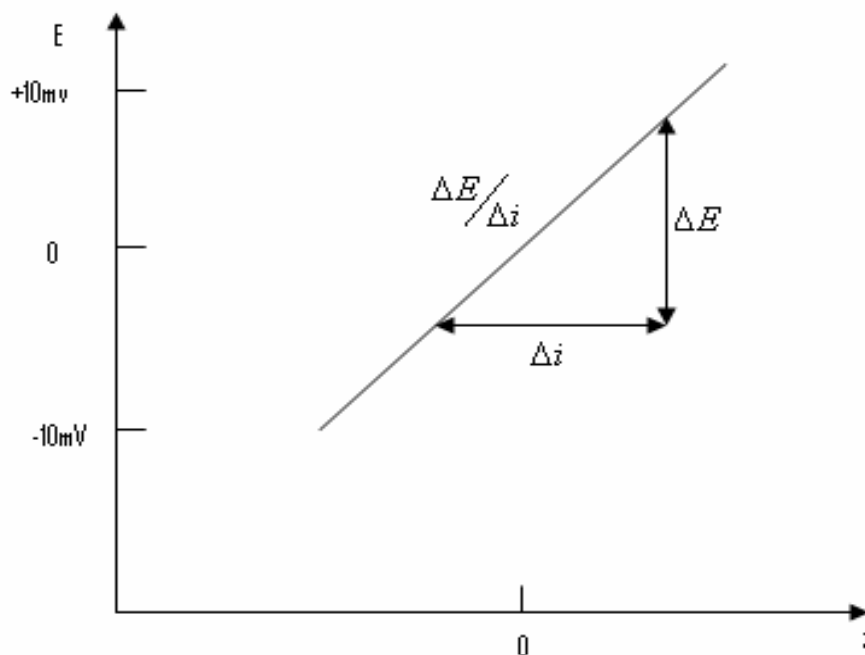


Figure (II.1) : représentation schématique de la courbe de résistance de polarisation ($R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$)

Pour des polarisations, dans les domaines très étendues de tension (plusieurs centaines de millivolts), les courbes anodiques et cathodiques s'écartent alors de leur linéarité, aux fortes surtensions en s'incurvant progressivement, cela sous – entend que le système devient sous contrôle du transfert de masse.

En effet les vitesses des réactions augmentant avec l'accroissement de la surtension, les réactifs réagissent aussitôt qu'ils arrivent à la surface de l'électrode ; leur vitesse de réaction dépend alors de la vitesse avec laquelle ils sont transportés de la solution vers l'interface électrode/électrolyte.

II.1.3. Méthode potentiostatique (chronoampèrométrie) :

La méthode de polarisation potentiostatique consiste à appliquer, à l'électrode de travail, un échelon de potentiel et enregistrer les variations de courants en fonction du temps. La différence de potentiel est maintenue constante entre l'électrode de travail et l'électrode de référence à l'aide d'un potentiostat qui contrôle, par un système de régulation, la tension entre l'électrode de travail et la contre-electrode.

L'allure des courbes de polarisation qui décrivent la variation transitoire du courant en fonction du temps peut prendre différentes formes, selon que le potentiel imposé se trouve dans le domaine cathodique, anodique, ou s'il correspond à un processus électrochimique contrôlé par le transfert de charge ou par transfert de masse. Les phénomènes de surface tels que l'adsorption ou la germination et la croissance d'un film à la surface de l'électrode, agissent aussi sur la forme des courbes de polarisation.

II.2. METHODES DE CARACTERISATION DES PRODUITS:

II.2.1. MICROSCOPES METALLOGRAPHIQUE :

II.2.1.1. Principe de microscope métallographique :

La différence entre le microscope métallographique et le microscope normal en biologie ou en botanique, 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 [24].

Le microscope (figure II.2) 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 .

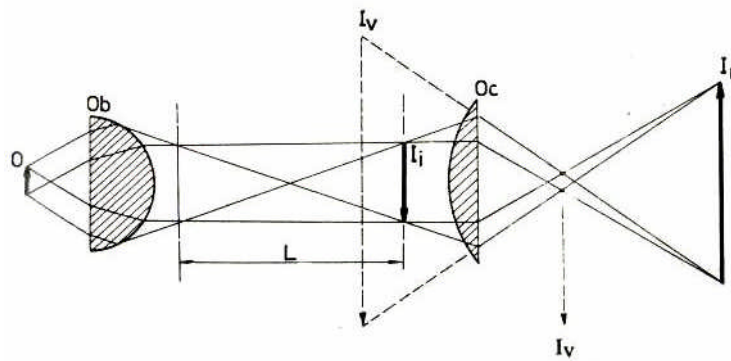


Figure (II.2) : Principe du microscope métallographique [24].

II.2.1.2. Systèmes d'illuminations :

L'illumination de l'objet peut être réalisée par l'éclairage normal (perpendiculaire Figure) ou par l'éclairage oblique (Figure II.3).

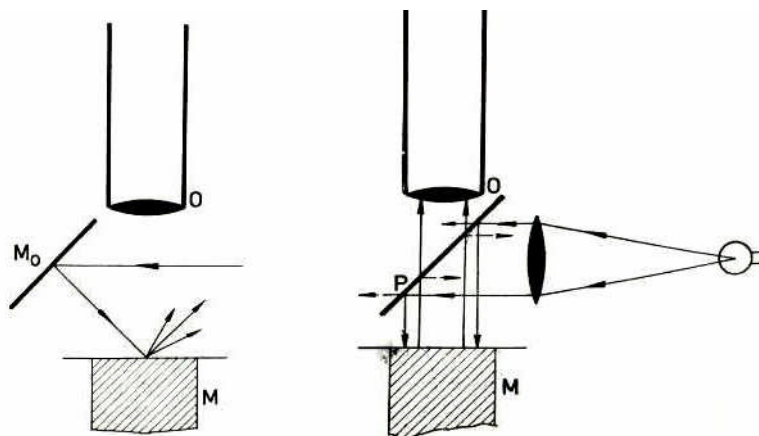


Figure (II.3): Types d'éclairage [24].

Pour les grossissements relativement faibles, la distance frontale de l'objet à l'objectif étant suffisamment grande. L'illumination peut être réalisée sans emprunter l'objectif. L'éclairage oblique peut être direct si l'illuminateur est dirigé obliquement, ou indirect si les rayons lumineux horizontaux sont réfléchis par un miroir oblique M_0 (Figure II.3). Pour l'éclairage normal on emploie un verre plan à face parallèle P, monté entre l'objet et l'objectif avec une inclinaison de 45° (Figure II.3).

Des que le grossissement propre de l'objectif dépasse 10, la distance frontale est trop petite pour qu'on puisse intercaler un dispositif optique quelconque entre l'objet et l'objectif. Les objectifs très puissants travaillent avec une distance frontale de l'ordre de 0,1 mm. C'est pourquoi l'éclairage n'est généralement possible qu'à travers l'objectif. Si pour cela il y a deux systèmes différents : l'illumination par miroir ou par prisme, et l'illumination à l'aide d'un verre plan à faces parallèles (Figure II.4, c).

Dans le cas de l'illumination selon le principe de Le Châtelier, le quart environ de la surface de l'objectif est masqué par un prisme qui y introduit la lumière incidente par réflexion ou par transparence (Figure II.4, a et b).

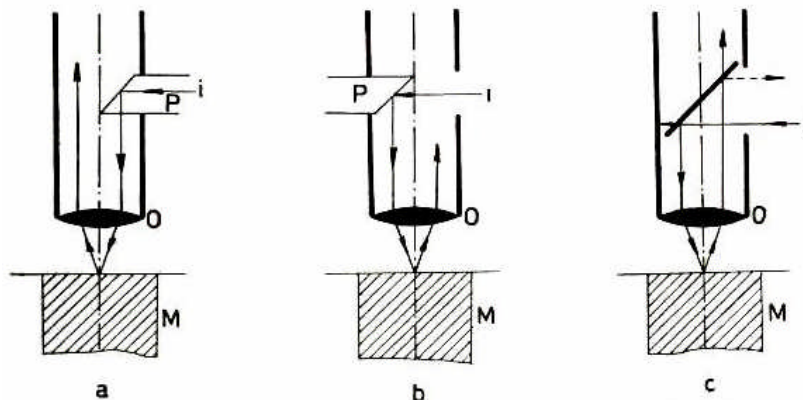
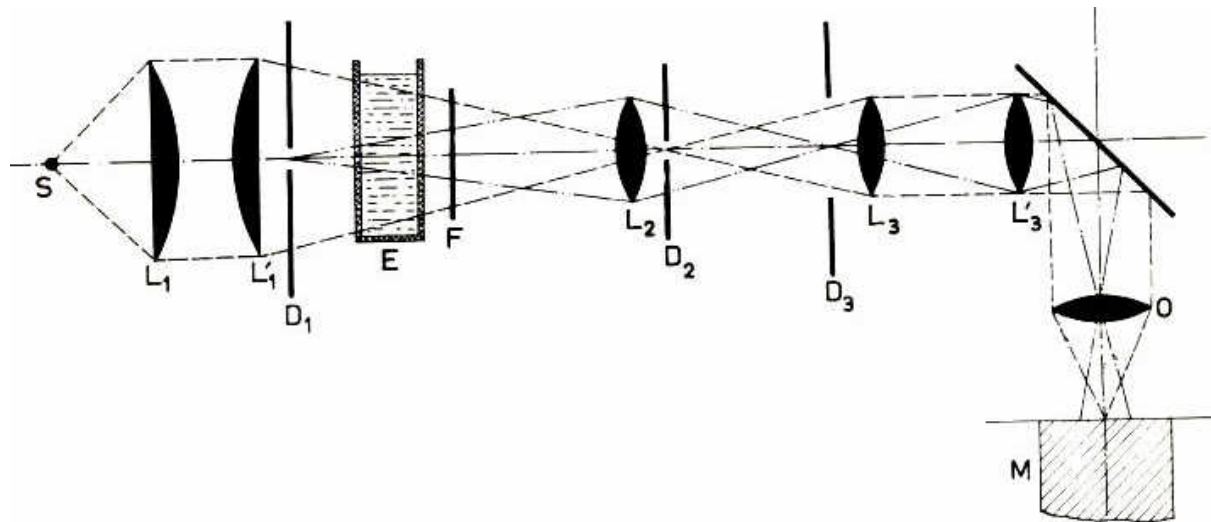


Figure (II.4) : Types d'illumination [24].

II.2.1.3. Réflexion de la lumière :

Les microscopes utilisés actuellement en métallographie sont construits en général selon le système Köhler (Figure II.5).



S : Source lumineuse ;	D₃ : Diaphragme de champs ;
L₁-L' : Lentilles du condenseur ;	L₂ : Lentille de centrage ;
D₁ : Diaphragme ;	L₃-L₃' : Lentilles auxiliaires ;
E : Filtre pour l'ultra-violet ;	O : Objectif ;
F : Filtre coloré ;	M : Echantillon métallographique.
D₂ : Diaphragme d'ouverture ;	

Figure (II.5) : Parcours des rayons lumineux dans le microscope métallographique [24].

II.3. Préparation de l'échantillon d'acier pour l'examen métallographique :

L'échantillon à étudier a été découpé de dimension $(15 \times 10) \text{ mm}^2$, avec une tronçonneuse puis enrobé dans une résine (araldite) pour faciliter leur manipulation lors du polissage manuel.

Après l'enrobage, l'échantillon a subi un polissage mécanique comportant trois stades :

1. Une abrasion à l'aide des disques de papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC). Cette abrasion se fait selon une granulométrie décroissante des grains de SiC qui varie de $142 \mu\text{m}$ correspondant au grade 120P à $6 \mu\text{m}$ correspondant au grade 4000P selon la norme européenne F.E.P.A.
2. Un prépolissage avec un abrasif libre qui est de pâte en composé de poudre de diamant de granulométrie de $3 \mu\text{m}$ en suspension aérosol sur un tissu de polissage nylon imbibé d'une huile de rodage (diluant) pour que l'échantillon ne chauffe pas.
3. Un polissage de finition très fin avec une poudre d'alumine Al_2O_3 ayant une granulométrie de $0.05 \mu\text{m}$, en suspension sur un tissu en soie imbibée d'eau distillée.

Après les trois stades précédents, l'échantillon subit un nettoyage dans un bain d'éthanol d'une cuve ultrasonique qui a pour but d'éliminer les grains fins de poudre diamantée et la poudre d'alumine.

La durée du premier stade est lente par rapport à la durée des deux autres stades, qui sont courtes.

Après le polissage final l'échantillon subit une attaque chimique qui s'effectue à l'aide d'un électrolyte de nital 2% (98 ml d'éthanol + 2 ml d'acide nitrique (HNO_3)) pendant

20 secondes puis il est immergé dans l'eau distillé, ensuite dans l'éthanol puis séché à l'aide d'un séchoir.

L'examen métallographique à pour but principal la mise en évidence de la structure de l'échantillon et des inclusions qui s'y trouvent lors de l'observation au microscope métallographique.

L'observation de l'échantillon est effectuée au moyen d'un microscope métallographique de marque OLYMPUS, GX71.

II.4. Caractérisation de l'eau de mer :

II.4.1. Echantillonnage et lieux de prélèvement:

Au cours de ce travail, plusieurs sorties ont été effectuées pour le prélèvement de l'eau de mer, qui a été réalisé :

1. Au port de BEJAIA, deux échantillons ont été prélevés l'un à l'Est et l'autre à l'Ouest du port.
2. Au BOUMERDES à proximité des 800 logements.

II.4.2. Les paramètres physicochimiques:

Les rejets des eaux résiduaires, essentiellement domestiques affectent la croissance de la biomasse planctonique du milieu marin récepteur. Toute modification exige la mesure des facteurs écologiques.

Les principaux paramètres physicochimiques sont: la salinité, Le (pH), les éléments chimiques sous forme de cations et d'anions, et la température.

Pour connaître ces paramètres et leurs valeurs, on prend des volumes de différents échantillons d'eaux de mer et on effectue les analyses physico-chimiques au niveau du laboratoire de traitements des eaux.

II.4.3. Paramètres microbiologique :

L'analyse microbiologique à pour but la mise en évidence des micro-organismes présents dans les différents échantillons, pour cela nous avons réalisé :

1. un isolement sur milieu spécifique pour la croissance de chaque groupe bactérien (selon le métabolisme).
2. un dénombrement des germes présents dans les eaux.
3. une identification des micro-organismes isolés par caractérisations microscopiques et biochimiques.

II.4.3.1. Préparation des milieux de cultures:

Les milieux de culture contiennent quantitativement et qualitativement les substances exigées pour leur croissance (voir annexes A). Pour l'isolement des micro-organismes, plusieurs milieux de culture ont été préparés, qui sont :

- a) préparation de milieu gélose nutritive (GN) pour le développement de toute la microflore présente dans l'eau de mer.
- b) préparation du milieu de culture sélectif pour les bactéries sulfato-réductrices (BSR).
- c) préparation du milieu de culture sélectif pour les bactéries thiosulfato-réductrices (BTR).
- d) préparation du milieu de culture sélectif pour les bactéries nitrifiant (MN).
- e) préparation du milieu de culture sélectif pour les Entérobactéries (Héktoine).
- f) préparation du milieu de culture sélectif pour les livreurs et moisissures (Sabouraud).
- g) préparation de milieu de culture sélectif pour les algues.

On remplit les flacons de 250 ml par les milieux de culture, après fermeture on les met dans l'autoclave à 120°C pendant 45 min. Après l'autoclavage et sous hote et devant un bec bunzen (figure II.6) on ouvre le flacon et on verse environ 10 à 15 ml du milieu dans les boites pétries et on les laisse se solidifier.

II.4.3.2. La préparation des dilutions:

Se faite comme suit :

On prend 1ml de l'échantillon (eau de mer) et on complète dans le tube à essai avec 9ml de l'eau physiologique (10 g de NaCl + eau distillé) (dilution 10^{-1}), on prend 1 ml de cette dilution et on ajoute 9 ml de l'eau physiologique 10^{-2} .

II.4.3.3.ensemencement:

On prend 0.1 ml de l'eau de mer et on ensemence sur les différents milieux de cultures sous hote en présence d'un bec bunzen. Les différentes dilutions se sont effectuées dans les mêmes conditions.

II.4.3.4.Incubation:

La durée et la température d'incubation dépendent des microorganismes recherchés, ensuite on passe au dénombrement.

II.4.3.5. Dénombrement :

Cette identification permet de déterminer le nombre de colonies microbiologiques dans les boîtes de pétries, et de connaître toutes les caractéristiques de ces colonies tel que la forme, la couleur...etc.

II.5. ETUDE ELECTROCHIMIQUE :

II.5.1. Confection de l'électrode tournante :

II.5.1.1. Préparation des échantillons pour les essais électrochimiques :

Les échantillons destinés aux différents essais électrochimiques ont été usinés au tour mécanique pour obtenir des disques circulaire de 10 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur pour travailler avec le système d'électrode tournante.

Puis ces disques d'essai sont polis mécaniquement, sous circulation d'eau, au papier abrasif en carbure de silicium de grades 180 à 1200, dégraissés à l'acétone pour l'élimination des huiles minérales et organiques, lavée à grande eau et enfin à l'eau distillée, et sont placés dans un mécanismes d'électrode tournante, figure II.9.

II.5.2. Montage électrochimique :

Le dispositif expérimental utilisé dans l'ensemble des essais électrochimiques est illustré dans la figure II.8, il comporte :

- a) Un potentiostat/galvanostat de type EG& G PARC (Edgerton Germeshausen & Grier Princeton Applied Research Corporation), Modèle 273 A ;
- b) Un électromètre modèle 273 A ;
- c) Un analyseur de fonction de transfert SOLRTRON, modèle S.I.1255 ;
- d) Une cellule électrochimique en verre pyrex de type EGG RC posée dans un bain marie plein en eau de robinet ;
- e) Mécanisme d'électrode tournante, tel que le radiomètre analytique 0-5000 RPM, et la porte échantillon ;
- f) Un équipement informatique comprenant un micro-ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement de données (EG& G PARC M352) pour les essais électrochimiques.

II.5.2.1. Cellule électrochimique :

La cellule utilisée dans les essais électrochimiques est un élément de la chaîne électrochimique EG& G PARC, c'est une cellule d'électrolyse en verre de conception sphérique, (figure II.9), ayant une capacité de 1000 ml et munie de cinq (05) orifices :

- a) Un orifice central pour l'électrode de travail ;
- b) Deux orifices pour les deux contre électrodes en graphite parallèle ;
- c) Un orifice pour l'électrode de référence ;
- d) Un orifice pour le barbotage (injection de l'azote N_2 pour désaérer le bain électrolytique). Si on travaille à l'air libre en le laisse ouvert.

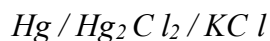
II.5.2.2. Les électrodes :

De part la conception même de la cellule électrochimique, un montage à trois électrodes a été utilisé, comprend trois types d'électrodes :

1. L'électrode tournante à disque, représentée par le porte d'échantillon et l'échantillon sous forme d'un disque de diamètre (10 mm) et d'épaisseur (2 mm), on utilise

l'électrode tournante pour créer une agitation dans notre milieu électrolytique, (figure II.10).

2. L'électrode de référence, dite de calomel saturé (E.C.S), est une électrode du deuxième genre constitué d'un métal recouvert d'un sel très peu soluble de ce métal, le tout immergé dans un sel soluble de même anion



L'électrode au calomel saturé est très stable et bien reproductible, sa constitution et sa composition sont constantes, donc son potentiel est fixe, il est donc de 0.241V à 25°C par rapport à l'électrode normale à hydrogène (E.N.H), (figure II.11).

3. Les deux contre électrodes en graphites montés dans la cellule électrochimique en parallèle pour assurer la bonne circulation du courant dans le bain électrolytique. Les deux contre électrodes jouent le rôle de cathode dans un système galvanique par rapport à l'acier considéré comme anode.

II.5.2.3. Les solutions électrolytiques :

Les solutions électrolytiques utilisées dans les différents essais électrochimiques sont :

1. L'eau de mer de différentes régions précédentes stérile (autoclavé).
2. L'eau de mer non stérile (contaminé par les micro-organismes).

II.5.2.4. Préparation de la cellule électrochimique:

II.5.2.4.1. Eau de mer stérile :

La préparation se fait sous hôte et devant un bec bunsen, tout d'abord on nettoie cette cellule à l'aide de l'alcool et l'eau de javel, puis avec l'eau distillée. Les accessoires de la cellule sont rincés à l'alcool.

L'électrode de référence est déjà préparée tel que la quantité de KCl est contrôlée le niveau de l'électrode.

La cellule électrochimique est remplie avec l'eau stérile (V=1000ml), au même moment on prépare l'électrode de travail, qui est une électrode tournante.

Après polissage de l'échantillon (papiers abrasifs 120, 280, 400, 600, 1200) on le place dans le porte échantillon de l'électrode tournante et on le nettoie avec l'alcool puis on le place dans la cellule.

On prend cette cellule qui contient la solution électrolytique et on la met dans un bain marie et, on effectue le montage électrique comme selon la figure II.8.

Cette méthode est répétée pour tous les échantillons et sous les différentes températures (25, 37 et 42°C).

On lance les tests pour obtenir le potentiel d'abandon (E_{abd}), et de la résistance de la polarisation (R_p) et la courbe potentiostatique.

II.5.2.4.2. Eau de mer non stérile :

La préparation de la cellule électrochimique ne se fait pas sous hôte.



Bec bunzen

Hote

Figure (II.6) : Schéma de la hote et bec bunzen.

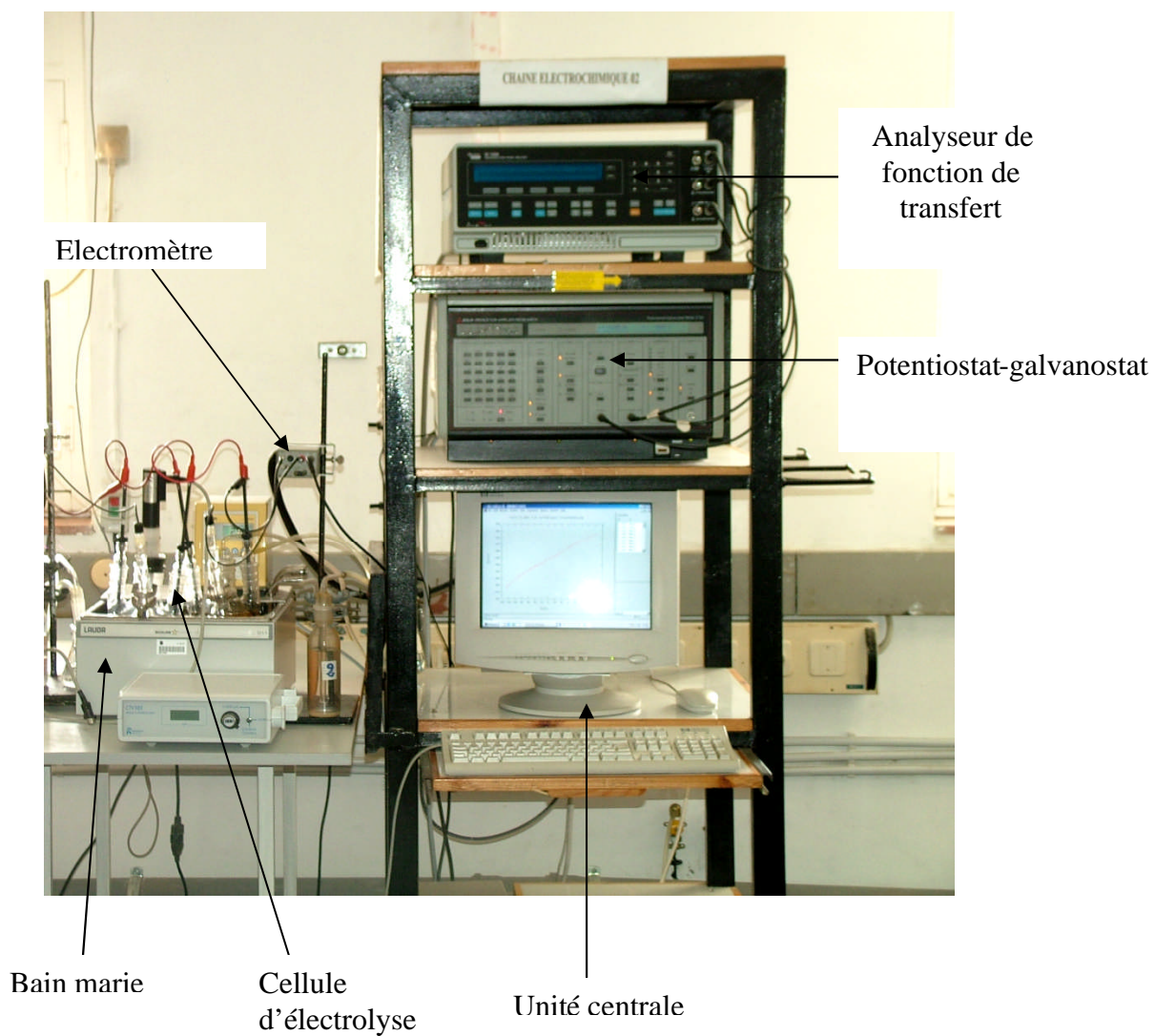


Figure (II.7): Schéma de la chaîne électrochimique utilisé.

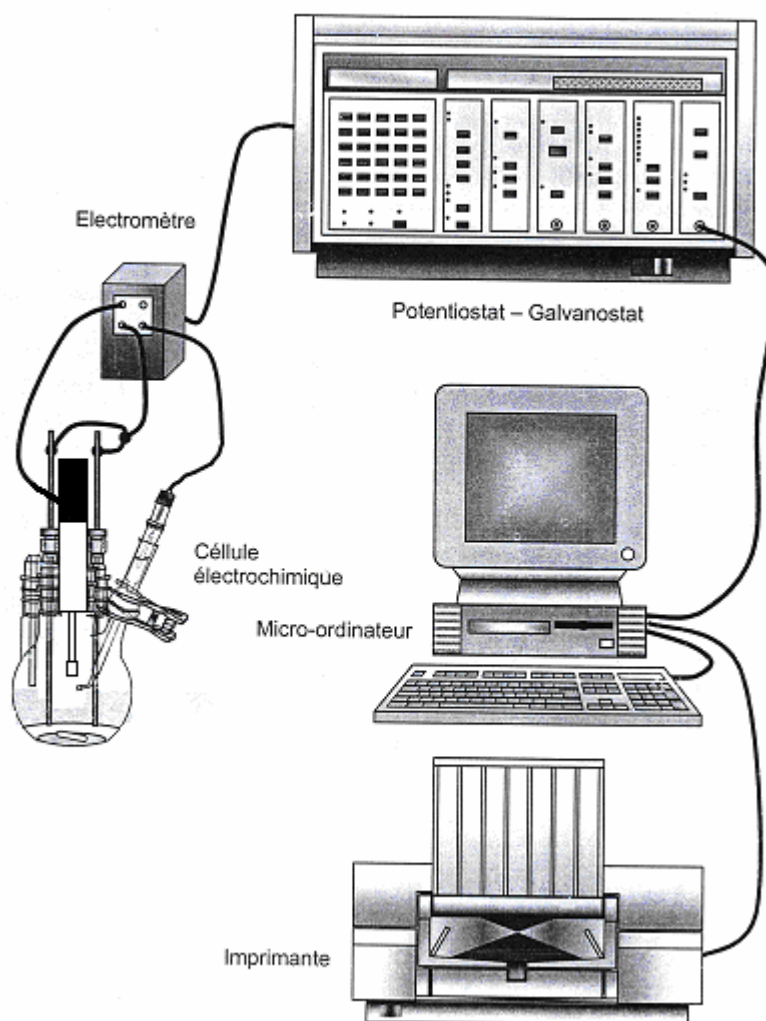


Figure (II.8) : schéma montre le montage électrique.

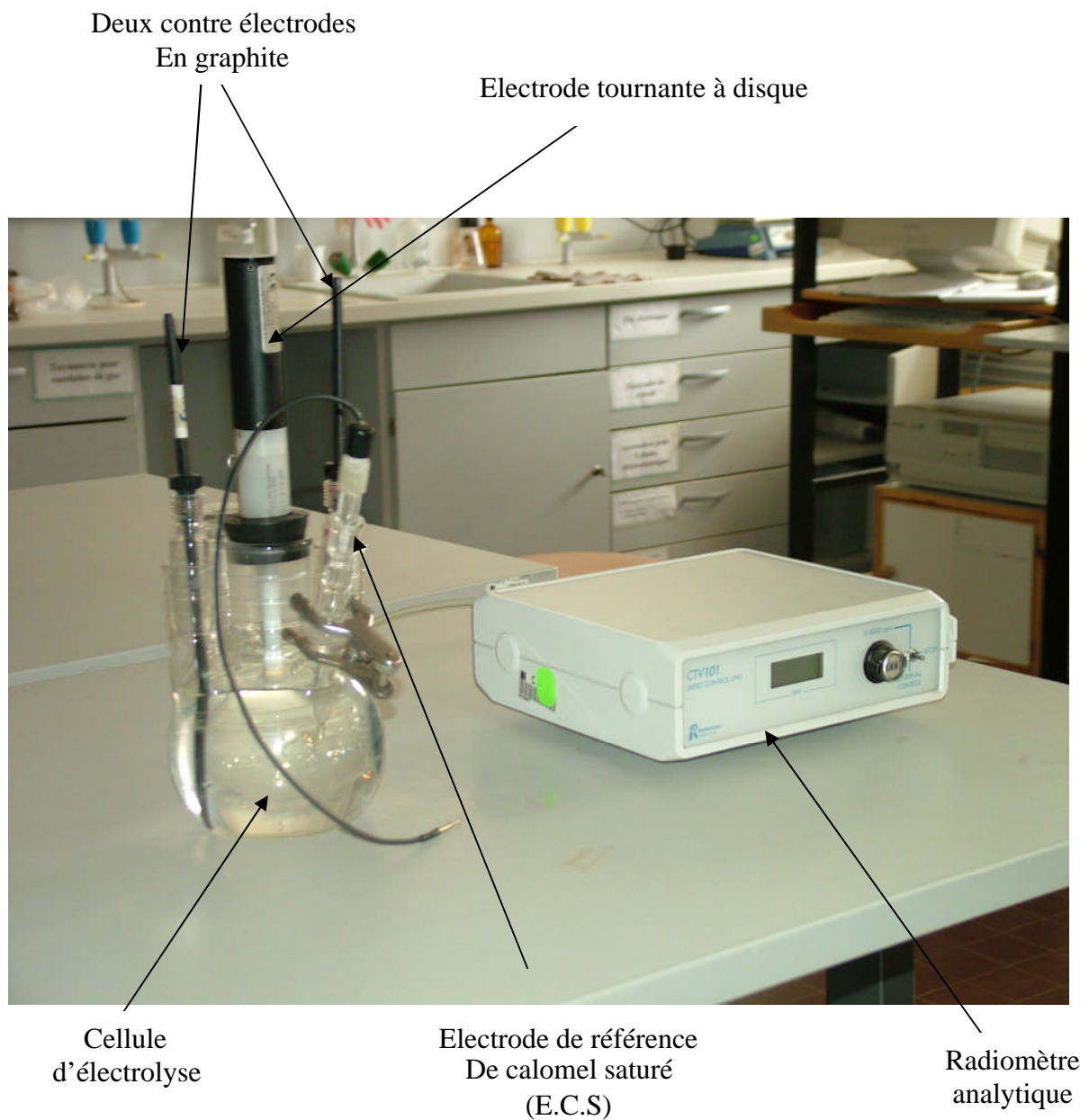


Figure (II.9) : Schéma de la cellule électrochimique avec le mécanisme de l'électrode tournante.

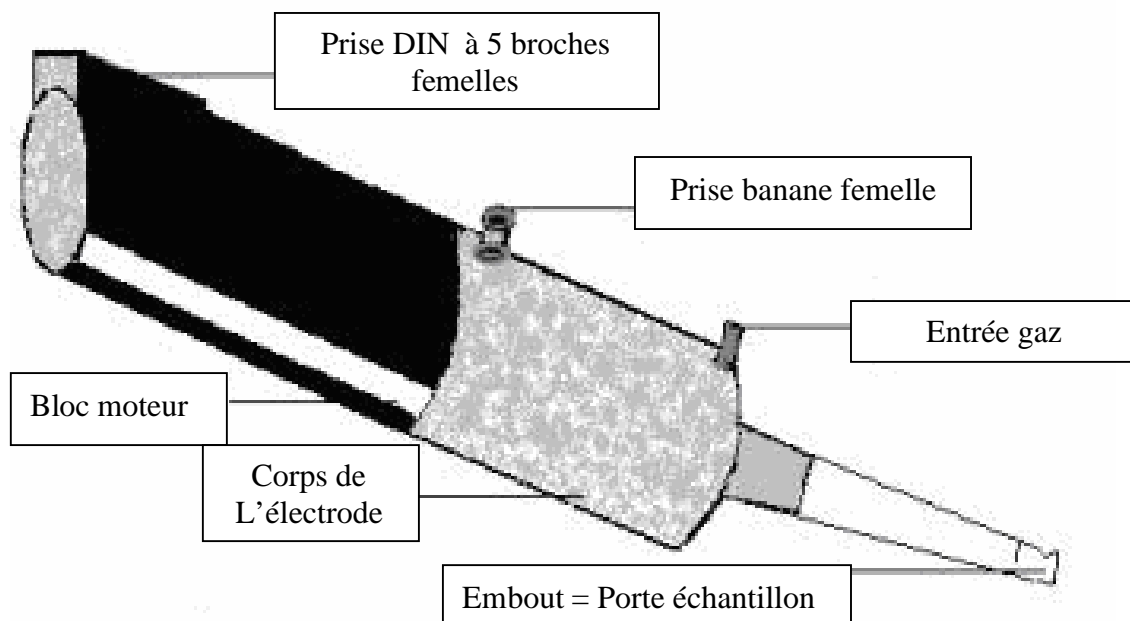


Figure (II.10) : Schéma de l'électrode tournante à disque.

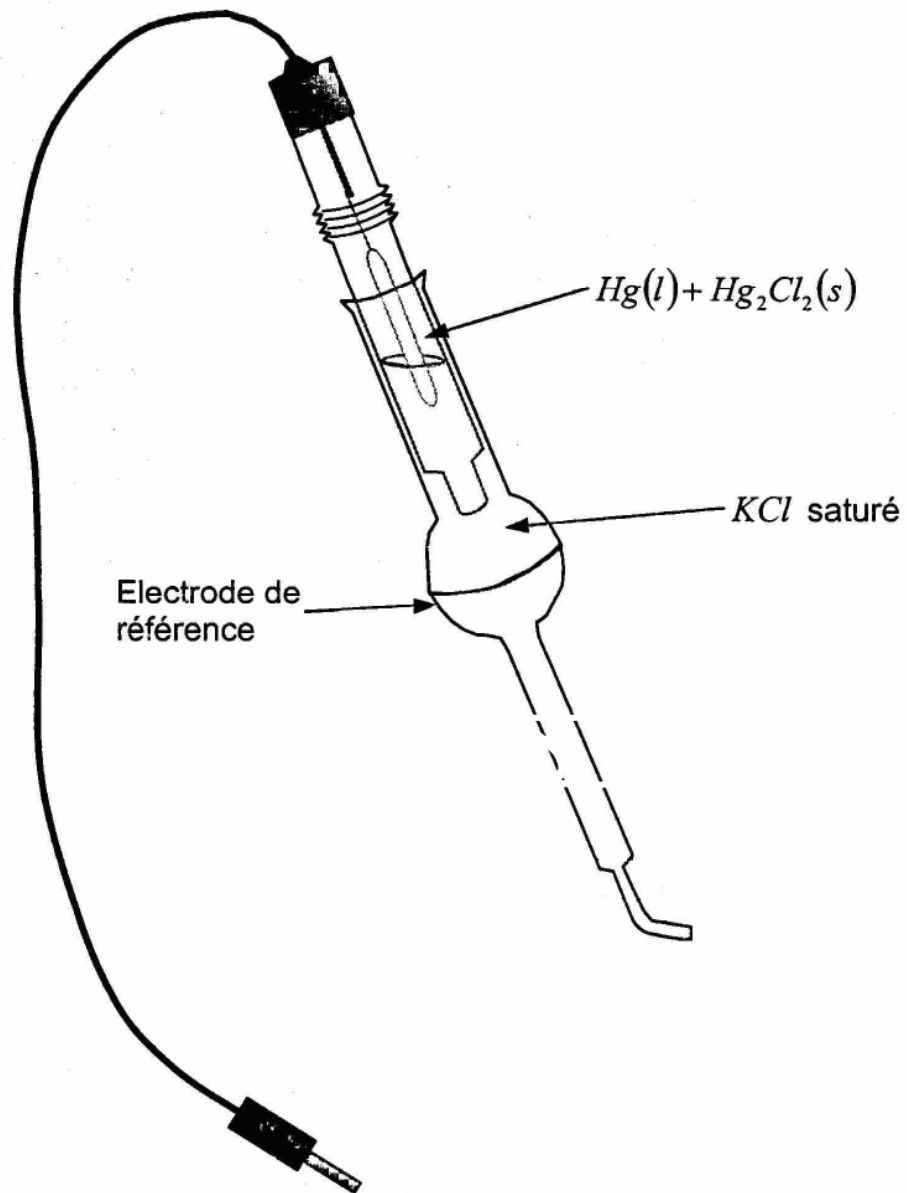


Figure (II.11) : Schéma de l'électrode de référence de calomel saturé (E.C.S.).

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS.

III.1. CARACTERISATION DE L'ACIER :

III.1.1. Analyse chimique de l'acier :

La composition chimique de l'acier utilisé comme cathode est indiquée au tableau n°1.

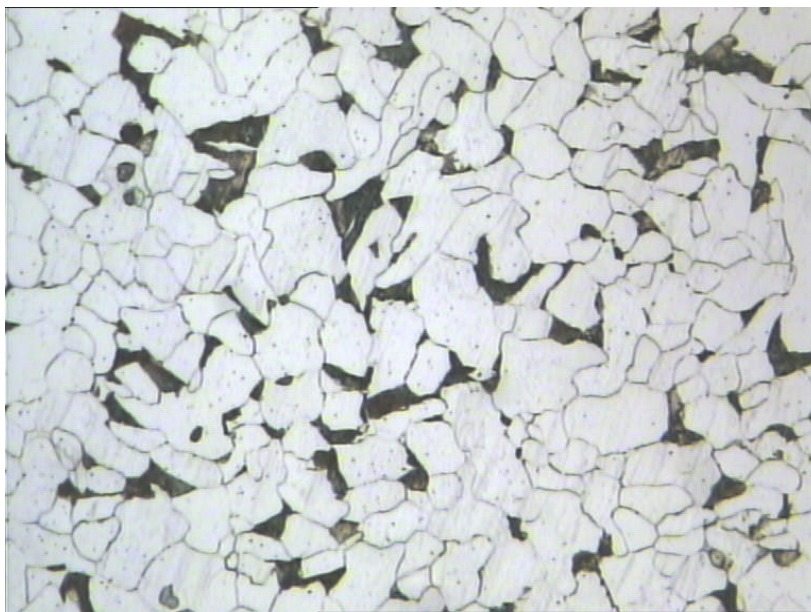
Tableau n°1 : la composition chimique de l'acier ordinaire.

Eléments	Fe	C	Cr	Cu	Mn	Si	V
Teneur (%)	97,4	0,18	0,5	0,3	1,2	0,4	0,02

La composition chimique montre qu'il s'agit d'un acier hypoeutectoïde.

Le pourcentage (en masse) du chrome et du cuivre procurent à notre acier de bonnes aptitudes à résister à la corrosion.

III.1.2. Etat structural de l'acier :



G : 500

Figure (III.1) : L'état structural de l'acier.

La microstructure obtenue est une structure ferrito-perlitique ce qui concorde parfaitement avec les résultats de l'analyse chimique.

Le pourcentage des cristaux de ferrite est beaucoup plus important que celui de la perlite.

$$(\% \text{ ferrite}) = \frac{0,85 - 0,18}{0,85 - 0,02} = 80,72 \%, \text{ donc le pourcentage de la perlite est égale à } (100 \% -$$

80,72 %) = 19,28 %.telle que :

La valeur 0,85 : représente le pourcentage du carbone au point d'eutectoïde.

La valeur 0,02 : représente le pourcentage du solubilité de carbone dans la ferrite à la température ambiante.

La valeur 0,18 : représente la teneur de carbone dans notre acier.

L'utilisation de la règle de segments inverse montre que le pourcentage de la ferrite $\approx 81\%$ alors que la perlite est approximativement égale à 19% .

Les grains ont des dimensions assez régulières et fines ce qui confère à notre matériau des propriétés mécaniques assez élevées.

Nous rappelons que plus la taille du grain est faible et plus les caractéristiques mécaniques sont meilleures.

III.2. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES :

Tableau n°2 : Paramètres physico-chimique des trois échantillons d'eau de mer.

Eléments	Echantillons		
	Eau de mer de BOUMERDES	Eau de mer du port de BEJAIA EST	Eau de mer du port de BEJAIA OUEST
pH	7,9	7,7	7,4
Cations (mg/l)			
Na ⁺	12500	11250	9500
K ⁺	515	455	375
Ca ⁺⁺	352,7	356,7	320,6
Mg ⁺⁺	1319,4	1186,8	1036
Ba ⁺⁺	0	0	0
Fe ⁺⁺	0	0	0
Total (moles/l)	682,8	616	523,9
Anions (mg/l)			
HCO ₃ ⁻	147,6	161	200
CO ₃ ⁻	0	0	0
SO ₄ ⁻	2823	2633,7	2156,4
Cl ⁻	22160	19533	18438
Total (moles/l)	686,5	608,5	568,2

Les eaux de mer analysées sont salées, elles sont caractérisées par un pH neutre.

Le dosage des sels minéraux anionique montre que ces eaux analysées sont salés, et particulièrement très riches en chlorures Cl⁻, ce qui rend ces dernières très conductrices.

Pour le dosage des cations on constate la teneur en ions Na⁺ est très élevée par rapport aux autres éléments cationiques tels que, Mg⁺⁺, K⁺ et Ca⁺⁺. Ce qui rend ces eaux de mer très salées (35g/l en NaCl) selon la norme ASTM G78.

La composition physicochimique de l'eau a un rôle très important, puisqu'elle nous renseigne sur la présence des éléments minéraux qui eux, sont indispensables à la croissance des microorganismes, ainsi que sur l'agressivité des eaux sur l'acier.

D'autre part la présence d'oligo-élément dans le milieu tels que Na^+ , Ca^{++} jouent un rôle important sur le développement du métabolisme microbien. En effet, ces ions jouent le rôle de d'activateur enzymatique.

III.3. ETUDE MICROBIOLOGIQUE :

Nous identifions les types de micro-organismes selon leur morphologie basés sur :

- *La forme des colonies* : rond ; irrégulier ; dentée ; lobée; filamenteuse;...etc.
- *L'Aspect des colonies*: punctiforme leur diamètre <1mm ; non punctiforme leur diamètre >1mm.
- *Leur chromogénèse*: couleur de colonies.
- *L'opacité*: transparent, translucide, opaque.
- *Elévation*: plate, légèrement convexe, concave....etc.
- *La surface* : lisse, rugueux,etc.
- *Leur consistance*: granulaire, visqueuse.

Le dénombrement total de la flore microbienne totale contenue dans les trois échantillons d'eau de mer a été réalisée grâce à un compteur de colonies par la méthode de dilution sur les boîtes de pétrie contenant les différents milieux de culture.

La composition des milieux de culture en NaCl, les températures d'incubation et les conditions d'aération sont des facteurs sélectifs qui nous ont permis d'estimer qualitativement et quantitativement la microflore totale présentée dans les différents échantillons.

Le tableau n°3 donne les résultats de dénombrement microbien des trois eaux.

Tableau n°3 : l'ensemble des dénombrements des germes bactériologiques sur différents dilutions.

Microorganisme	Dénombrement (colonies/ 0.1ml)	Echantillon	Milieu de culture
Flore totale	15	Boumerdès (SM)	Gélose nutritive
	7	Boumerdès 10 ⁻¹	
	-	Boumerdès 10 ⁻²	
	73	Bejaia ouest (SM)	
	15	Bejaia ouest 10 ⁻¹	
	6	Bejaia ouest 10 ⁻²	
	9	Bejaia Est (SM)	
	7	Bejaia Est 10 ⁻¹	
3	Bejaia Est 10 ⁻²		
Entérobactéries	28	Boumerdès (SM)	Héktoène
	-	Bejaia ouest (SM)	
	8	Bejaia Est (SM)	
Levures et moisissures	35	Boumerdès (SM)	Sabouraud
	5	Boumerdès 10 ⁻¹	
	1	Boumerdès 10 ⁻²	
	27	Bejaia Est (SM)	
	7	Bejaia Est 10 ⁻¹	
	1	Bejaia Est 10 ⁻²	
	21	Bejaia ouest (SM)	
	3	Bejaia ouest 10 ⁻¹	
-	Bejaia ouest 10 ⁻²		
BSR	-	Pour les trois échantillon	Milieu des BSR
BTR	-	Pour les trois échantillon	Milieu des BTR
Bactéries réductrices de nitrate	-	Pour les trois échantillon	Milieu MN
Les algues	+	Boumerdès (SM)	T ₂ S ₂
	-	Bejaia Est (SM)	
	-	Bejaia ouest (SM)	

SM : solution mère ; MN : Milieu nutritif ;

BSR : Bactéries sulfato-réductrices ; BTR : Bactéries thiosulfato-réductrices .

Les résultats du tableau précédent est basés sur la loi $N = n \cdot 1/D$, tel que N: nombre de colonies par ml ;

n : nombre de colonies dans la dilution la plus petit ;

1/D: l'inverse de dilution.

Selon le milieu de culture les résultats obtenus montrent le bulletin d'analyse microbiologique présenter dans le tableau n°4 suivant :

Tableau n°4 : bulletin d'analyse microbiologique.

Type de microorganismes	Concentration (colonies/ml)		
	Bejaia Est	Bejaia Ouest	Boumerdès
Flore totale	3×10^2	6×10^2	7×10
Levures et moisissures	10^2	3×10	10^2
Entérobactéries	8×10	Abs	28×10
Les algues	Abs	Abs	présence
BSR	Abs	Abs	Abs
BTR	Abs	Abs	Abs
Bactéries réductrices de nitrate	Abs	Abs	Abs

(Abs) : absence.

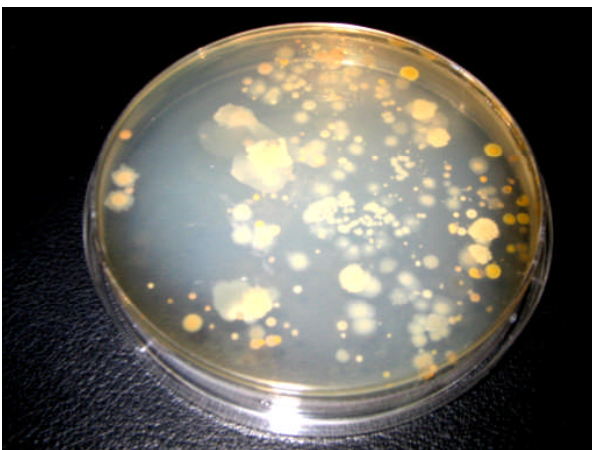


Figure (III.2) : Gélose nutritive pour flore totale, Boumerdès, dilution 10^{-2} .

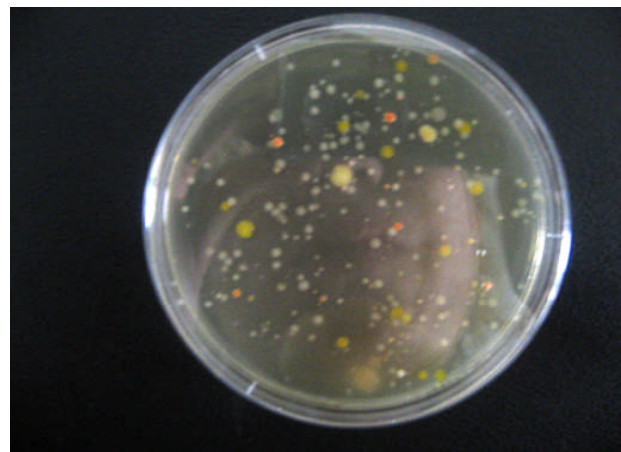


figure (III.3) : Gélose nutritive pour flore totale, Bejaia Ouest, dilution 10^{-2} .

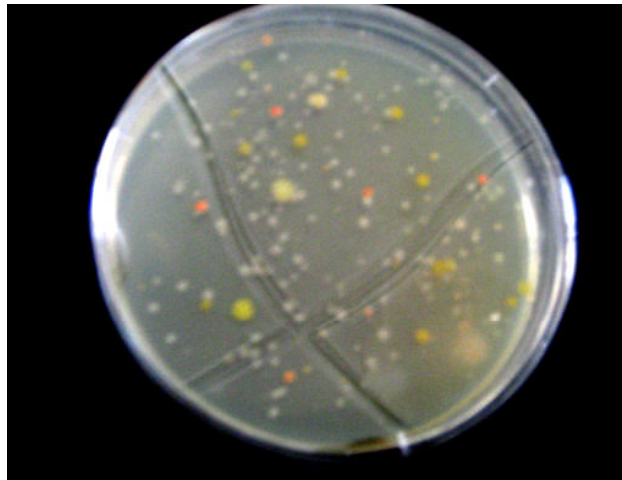


Figure (III.4) : Gélose nutritive pour flore totale, Bejaia Est, dilution 10^{-2} .

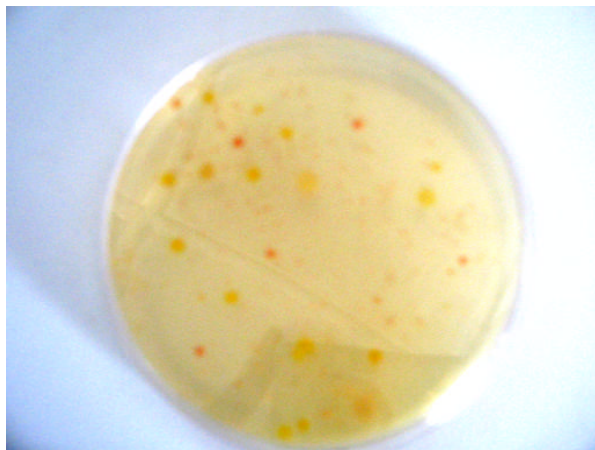


Figure (III.5) : Gélose sabouraud pour levures et moisissures, Bejaia Est, solution mère.

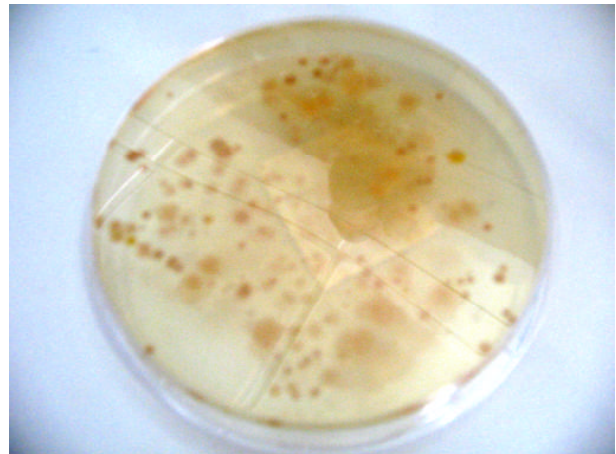


Figure (III.6) : Gélose sabouraud pour levures et moisissures, Bejaia Ouest, solution mère.

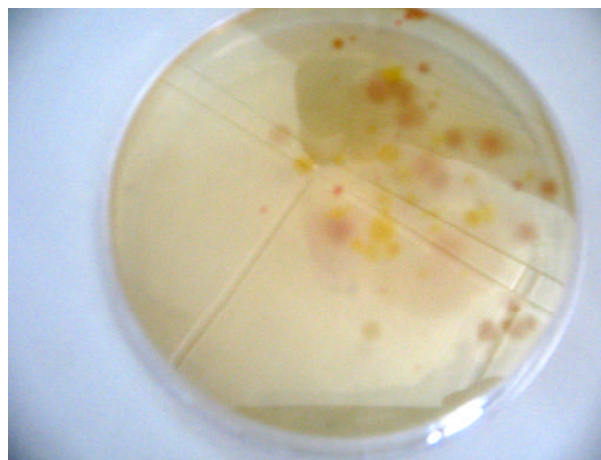


Figure (III.7) : Gélose sabouraud pour levures et moisissures, Boumerdès, solution mère.

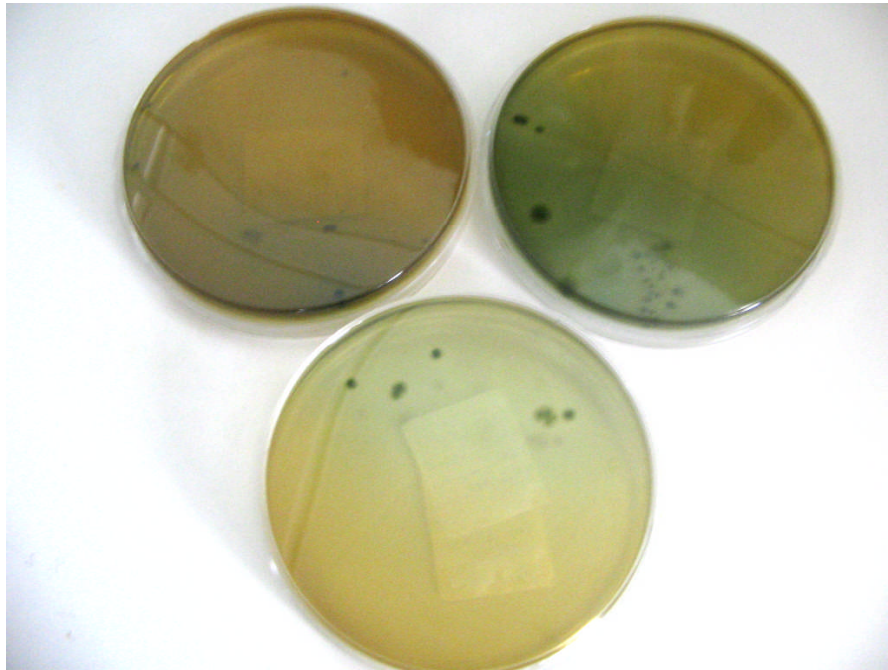


Figure (III.8) : Gélose Héktoène pour les Entérobactéries, solution mère

D'après les figures qui représentent les photos de colonies de bactéries qui existent dans différentes eaux de mer et aussi le bulletin d'analyse, on constate que pour :

III.3.1. La Gélose nutritive (GN) :

Le milieu de gélose nutritive est un milieu universel de prolifération, des germes dans les eaux, de boisson et les produits biologiques.

D'après le bulletin d'analyse on remarque la richesse de deux régions Est et Ouest du port de Bejaia par rapport à l'eau de Boumerdès.

A l'Est du port, on a 3.10^2 colonies /ml, et à l'Ouest du port, on a 6.10^2 colonies /ml, par rapport à l'eau de Boumerdès on a 7.10 colonies /ml.

La différence dans la concentration de la flore entre les eaux de Bejaia et de Boumerdès est dû au rejet des eaux usées dans le port.

III.3.2. L'Héktoène :

La gélose Héktoène est un milieu sélectif permettant l'isolement des entérobactéries. D'après les résultats on a une faible teneur des entérobactéries dans l'eau de Boumerdès et Est du port de Bejaia, et leur absence à l'Ouest du port. Cela peut s'expliquer par le milieu marin qui n'est pas un milieu favorable à la croissance de ce genre de bactéries.

Pour l'absence des entérobactéries à l'Ouest du port est dû probablement au prélèvement. Le côté Ouest n'est pas touché par les rayons de soleil par rapport au côté Est.

III.3.3. Le Sabouraud :

C'est un milieu recommandé pour la culture, l'isolement et l'identification des Levures et moisissures.

D'après les résultats, on remarque la présence des levures et moisissures dans les trois eaux toujours avec une faible concentration dans le côté Ouest du port. Cela peut être dû également aux rayonnements faibles du soleil du côté Ouest du port.

III.3.4. Les BSR, BTR et MN :

On trouve selon nos résultats l'absence totale de ces bactéries, BSR et BTR dans les trois eaux dû à l'absence des conditions d'anaérobiose, vu que le prélèvement a été effectué à la surface de la mer.

Cependant on n'a pas assisté au développement des bactéries réductrices de nitrate. Cela est dû à la température d'incubation qu'on a choisi, qui favorise la croissance de certains microorganismes et inhibe d'autres.

III.3.5. Les algues :

On a remarqué que l'eau de Boumerdès a changé présente un virage de transparent vers le vert. Ce qui prouve la présence d'algues. Au contraire pour les deux autres échantillons du port de Bejaia (Est et Ouest) on observe l'absence des algues et cela peut être due à la pollution du port provoquée par les produits industriels et les déchets des bateaux comme les huiles de vidanges, qui rendent l'eau de mer opaque. Ceci se traduit par une diminution de la lumière, suivi par le blocage du phénomène de photosynthèse des algues qui inhibe leurs croissances.

III.4. ETUDE ELECTROCHIMIQUE :

Dans cette partie nous présenterons les résultats ainsi que leur interprétation des tests électrochimiques dans un milieu marin réalisés sur un acier utilisé pour la construction des coques de navires immergés.

Des paramètres fixes doivent être introduits dans le SETUP du logiciel utilisé pour piloter les différents essais électrochimiques.

Ces paramètres sont :

- Le temps de stabilisation du potentiel d'abandon, du métal sans imposition de courant (2 h).
- La surface de l'échantillon (0,196 cm²).
- La densité et la masse atomique équivalente de l'élément qui est prédominant dans la composition chimique de notre échantillon (28 g).
- Le potentiel de protection d'anode sacrificielle du zinc par rapport à l'électrode de référence (E.C.S), qui est de l'ordre (-1000 mV) pour les tests potentiostatique.

III.4.1. Mesure du potentiel de corrosion à l'abandon :

La mesure du potentiel d'abandon consiste à immerger l'échantillon d'acier qui est porté par l'électrode tournante dans une solution électrolytique pendant une durée fixe de tel sorte à obtenir un potentiel sous forme de courbe $E = f(t)$.

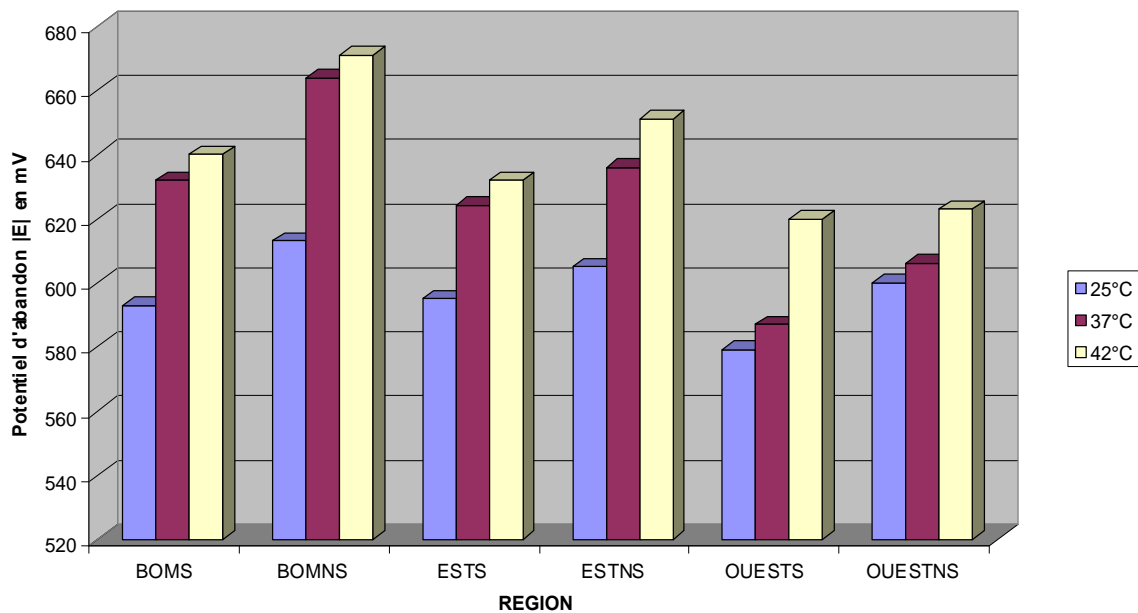
La valeur de E_{abd} de l'électrode est observée lors de l'obtention d'un palier de stabilisation sur l'axe du temps de la courbe $E = f(t)$. Cette durée de stabilisation du potentiel

est dite durée d'incubation de la polarisation. Cette valeur est nécessaire pour connaître le potentiel d'abandon de l'acier sans courant imposé.

Les résultats obtenus du potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'acier marin (l'électrode de travail) pour les différents milieux électrolytiques (stériles et non stériles des trois régions en fonction de la température sont regroupés dans le tableau n°5.

Tableau n°5: l'ensemble des valeurs du potentiel d'abandon de l'acier étudié dans différent milieu stérile et non stérile.

Régions (°C) Température	Potentiel d'abandon E (mV/ECS)								
	Boumerdès stérile	Boumerdès Non stérile	ΔE	Bejaia Est stérile	Bejaia Est Non stérile	ΔE	Bejaia Ouest stérile	Bejaia Ouest non stérile	ΔE
25	-593	-613	20	-595	-605	10	-579	-600	21
37	-632	-664	32	-624	-636	12	-587	-606	19
42	-640	-671	31	-632	-651	19	-620	-623	3
ΔE (25 et 42)	47	58		37	46		31	23	
Flore totale		7×10			3×10^2			6×10^2	
Levure et moisissures		10^2			10^2			absence	
Entérobactéries		8×10			8×10			3×10	
Les algues		présence			absence			absence	



BOMS : eau de mer de Boumerdès stérile ; BOMNS : eau de mer de Boumerdès non stérile ; ESTS : eau de mer de Bejaia Est stérile ; ESTNS : eau de mer de Bejaia Est non stérile ; OUESTS : eau de mer de Bejaia Ouest stérile ; OUESTNS : eau de mer de Bejaia Ouest non stérile.

Figure (III.9) : histogramme représentatif du potentiel d'abandon de l'acier dans différentes régions en valeur absolue à trois températures.

A la lumière de ces résultats donnés par le tableau n°5 et l'histogramme au dessus on déduit qu'en fonction de la température, les paramètres physico-chimiques et l'activité microbiologie (milieu stérile et non stérile), une variation du potentiel est observée jusqu'à d'atteindre le palier de stabilisation, l'ensemble des graphes interprétés sur les quelles les valeurs de potentiel sont déduites se trouve au annexe (B.1). Pour cela, on distingue les cas suivants :

III.4.1.1. Etude des trois eaux de mer stériles et non stériles à température fixe :

D'après les données du tableau n°5 et les courbes de la figure (B.1.1), on constate que la valeur de stabilisation de E_{abd} de la région de Boumerdès ($E_{abd}=-636mV$) est plus électronégative par rapport aux autres régions Est ($E_{abd}=-624mV$) et Ouest ($E_{abd}=-606mV$) de Bejaia, ce qui montre que l'eau de mer de la région de Boumerdès à 37°C et 42°C est plus agressive, sauf à 25°C on trouve à peu près une égalité au niveau des valeurs du potentiel d'abandon entre la région Est de Bejaia et celle de Boumerdès, cette différence est due à la variation dans la salinité d'eau.

On remarque aussi que notre échantillon d'acier à un comportement cathodique qui varie du moins électronégatif au plus électronégatif dans les trois échantillons d'eau de mer, avec quelques exceptions près où le comportement tend à une tendance anodique.

C'est la même constatation que l'on fait pour les eaux de mer non stériles à température fixe, voir la figure (B.1.3).

Donc on peut conclure que cette variation est liée à l'activité microbiologique, et la salinité de l'eau qui est plus importante dans la région de Boumerdès, et leur effet domine par rapport à l'activité microbiologique.

III.4.1.2. Etude de l'eau de mer non stérile à différentes températures

A partir des valeurs données par le tableau n°5, et les tracés de la figure (B.1.2), On constate qu'en augmentant la température, le potentiel d'abandon devient plus électronégatif (plus anodique), donc le milieu devient plus agressif sous l'influence de la température, ainsi que l'activité microbiologique qui accentue le processus de corrosion.

D'après l'histogramme ci-dessus, on remarque l'augmentation du potentiel d'abandon en valeur absolue en fonction de la température. Plus la température augmente, le potentiel devient anodique ; on remarque aussi que le potentiel d'abandon dans la région de Boumerdès est assez élevé par rapport aux deux autres régions de Bejaia, ce qui montre l'influence de la salinité du milieu. Il existe également une augmentation du potentiel d'abandon de l'acier dans l'eau de mer stérile et non stérile. Cette augmentation est dû à l'activité microbiologique dans l'eau de mer.

III.4.2. Méthode de résistance de polarisation linéaire :

Les tableaux n°6 et 8 rassemblent les résultats des paramètres électrochimiques caractéristiques au métal étudié déterminés par la méthode de polarisation linéaire dans de l'eau de mer stérile et l'eau de mer non stérile. Ces paramètres sont :

- La vitesse de corrosion V_{corr} exprimée en millimètre par an (mm/an).
- La résistance de polarisation R_p exprimée par kohms.cm² ($K\Omega.cm^2$), relation (II.8).
- Le potentiel de corrosion dynamique E_{corr} exprimé en millivolt par rapport à l'électrode au calomel saturée (mV/ E.C.S) considéré comme potentiel d'abandon.

- La densité de courant de corrosion I_{corr} exprimée en micro-ampère par unité de la surface ($\mu A/cm^2$), relation (II.9).

L'évolution des vitesses de corrosion de notre acier étudié dans différents échantillons d'eau de mer en fonction de la température est sur les figures (III.10, 11 et 12).

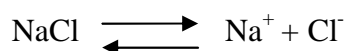
III.4.2.1. Eau de mer stérile :

Tableau n°6 : Tableau représentant les paramètres électrochimiques relevés à partir des courbes de polarisation linéaire de notre échantillon d'acier dans différents échantillons d'eaux de mer stérile en fonction de la température.

Région	Boumerdès (stérile)				Bejaia Est (stérile)				Bejaia Ouest (stérile)			
Température (°c)	Rp ($K\Omega \cdot cm^2$)	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu A/cm^2$)	v _{corr} (mm/ an)	Rp ($K\Omega \cdot cm^2$)	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu A/cm^2$)	v _{corr} (mm/ an)	Rp ($K\Omega \cdot cm^2$)	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu A/cm^2$)	v _{corr} (mm/ an)
25	1,669	-613,2	8,257	0,496	1,983	-597	5,896	0,352	3,563	-579,9	4,279	0,256
37	0,951	-663,9	18,15	1,087	1,067	-625	17,09	0,930	1,100	-587,7	9,93	0,789
42	0,470	-671,1	29,59	1,772	0,586	-633	24,34	1,450	0,606	-620,6	22,65	1,350

A la lumière des résultats obtenus, on peut dire que la vitesse de corrosion augmente en fonction de la température, (tableau n°7 et figure (III.10)).

Comme la salinité est élevée dans les trois régions, les ions de dissociation deviennent plus concentrés en fonction de l'augmentation de la constante d'équilibre qui est la constante de dissociation que l'on définit comme suit :



$$K = \frac{[Na^+] \times [Cl^-]}{[NaCl]}$$

Comme T augmente \Rightarrow K augmente, les concentrations $[Cl^-]$ et $[Na^+]$ augmentent, donc la conductivité du milieu augmente ce qui implique l'augmentation de la vitesse de la corrosion. D'autre part, la résistance de notre acier diminue, du fait que la variation de cette dernière est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion.

Si on prend le cas des trois échantillons d'eau de mer stérile pour une température de 25°C et 37°C, on constate que l'échantillon prélevé de la région de Boumerdès est légèrement plus agressif que celui prélevé du port de Bejaia.

Par contre à une température maximale de 42°C, la vitesse augmente considérablement sur les trois échantillons de Boumerdès, celui du côté Ouest et au côté Est de Bejaia.

Tableau n°7 : les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier marin dans différentes échantillons d'eau stérile en fonction de la température.

La vitesse de corrosion V (mm/an)			
Température (°C)	Boumerdès	Bejaia Est	Bejaia Ouest
25	0,496	0,352	0,256
37	1,087	0,930	0,789
42	1,772	1,450	1,350

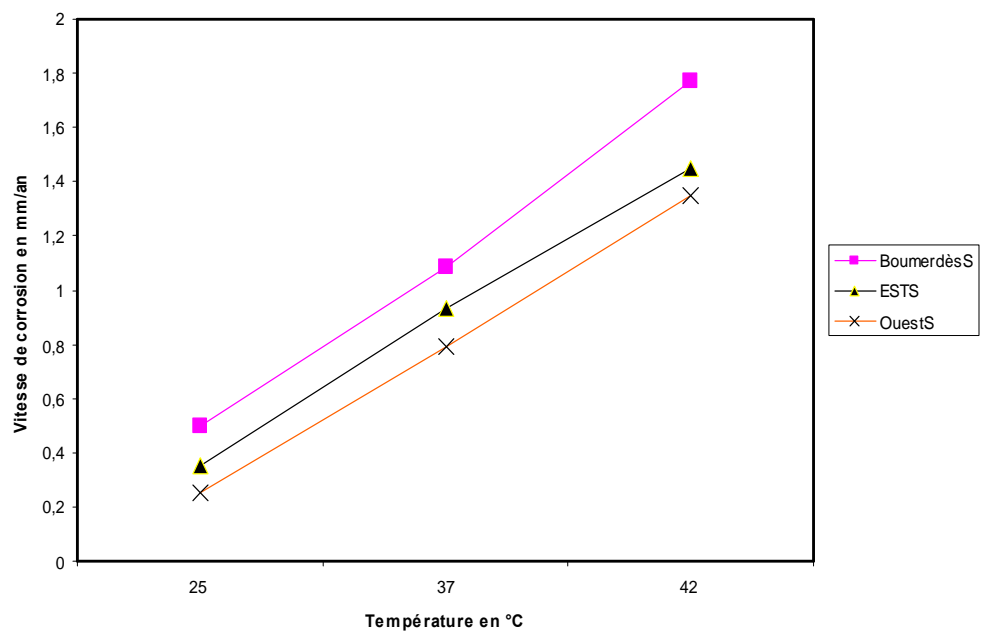


Figure (III.10): graphe représentatif de la vitesse de corrosion dans différents milieux stériles en fonction de la température.

III.4.2.2. Eau de mer non stérile:

Tableau n°8 : Tableau représentant les paramètres électrochimiques relevés à partir des courbes de polarisation linéaire de notre échantillon d'acier dans différents échantillons d'eaux de mer non stérile en fonction de la température.

Région	Boumerdès (non stérile)				Bejaia Est (non stérile)				Bejaia Ouest (non stérile)			
Température (°C)	Rp (KΩ. cm ²)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/ cm ²)	v _{corr} (mm/ an)	Rp (KΩ. cm ²)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/ cm ²)	v _{corr} (mm/ an)	Rp (KΩ. cm ²)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/ cm ²)	v _{corr} (mm/ an)
25	0,812	-594	13,57	0,812	0,760	-605	17,84	1,068	0,972	-600,6	13,04	0,780
37	0,670	-633,1	26,88	1,609	0,775	-642	18,60	1,310	0,692	-608,7	28,01	1,61
42	0,626	-641,2	28,54	1,708	0,741	-652	25,58	1,531	0,659	-623,1	33,07	1,729

On peut conclure pour ce deuxième cas, que chacun des trois échantillons favorise le phénomène de la corrosion sur l'acier quand on augmente la température.

Pour une température donnée on constate qu'à 25°C la vitesse de corrosion coté Est de Bejaia est supérieure à celle mesurée par rapport à l'échantillon de Boumerdès et qui est elle-même légèrement supérieure à celle du côté Ouest du port de Bejaia. Ce résultat reflète les concentrations en ions Cl⁻ analysés dans chacun des prélèvements, qui se traduit la salinité de ces deux eaux de mer (Est de Bejaia et Boumerdès) l'emporte sur l'activité microbienne.

A 25°C le côté Est de Bejaia présente une forte teneur en ions [Cl⁻] et une grande activité microbienne, d'où un milieu plus corrosif par rapport au deux autres. En ce qui concerne la région de Boumerdès, on a une forte salinité et une faible activité microbienne avec présence des algues, qui est le cas inverse pour l'eau provenant du côté Ouest de Bejaia qui présente une forte activité microbienne et une faible salinité.

Donc vu les valeurs de la vitesse de corrosion calculées à partir des eaux des deux régions, on peut en conclure que la teneur en [Cl⁻] l'emporte sur l'activité microbienne.

Par contre les vitesses de corrosion à des températures de 37 et 42°C, pour les deux eaux, Boumerdès et Bejaia Ouest sont égales est légèrement supérieures à celle données par l'échantillon Est Bejaia ; puisque il y a une grande concentration microbienne et une faible salinité dans la région Ouest du port de Bejaia. Par contre, la salinité est élevée et la concentration microbienne à Boumerdès est faible. Ce qui rend les deux derniers échantillons très agressifs.

On conclue donc que à 37°C, l'activité microbienne domine par rapport à la salinité d'eau de mer, puisque cette température est la température optimum de la croissance microbienne. Et à 42°C la vitesse de corrosion à tendance de ce stabiliser, (tableau n°9 et figure (III.11)).

Tableau n°9 : les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier marin dans différentes échantillons d'eau non stérile en fonction de la température.

Température (°C)	La vitesse de corrosion V (mm/an)		
	Boumerdès	Bejaia Est	Bejaia Ouest
25	0,812	1,068	0,780
37	1,609	1,310	1,610
42	1,708	1,531	1,729

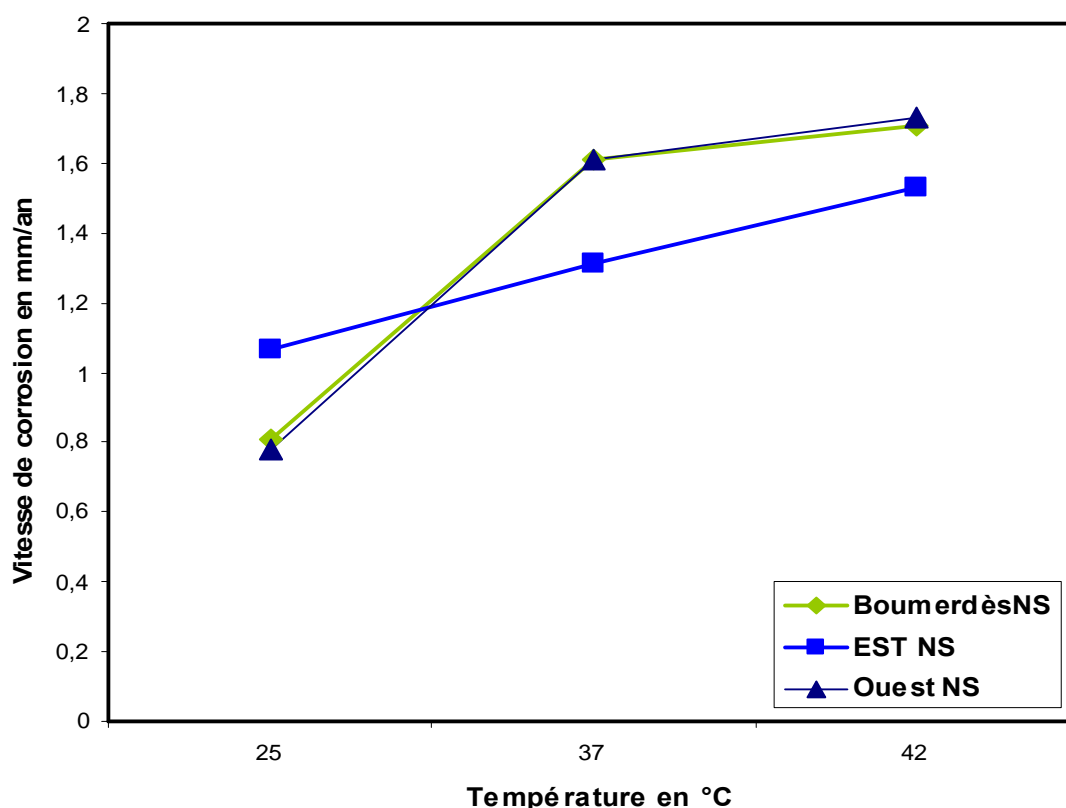


Figure (III.11): graphe représentatif de la vitesse de corrosion dans différents milieux non stériles en fonction de la température.

III.4.2.3. Comparaison entre l'eau de mer stérile et non stérile :

Les figures (III.12 et 13) récapitulent les résultats précédents qui nous permettent de confirmer que la vitesse de corrosion croît sous l'effet de la température. Le processus de corrosion est plus accentué en présence des microorganismes (eau non stérile), particulièrement à la température de prolifération de 37°C. Donc on peut se prononcer que la présence des microorganismes dans les eaux de mer influence sur la corrosion des coques des navires.

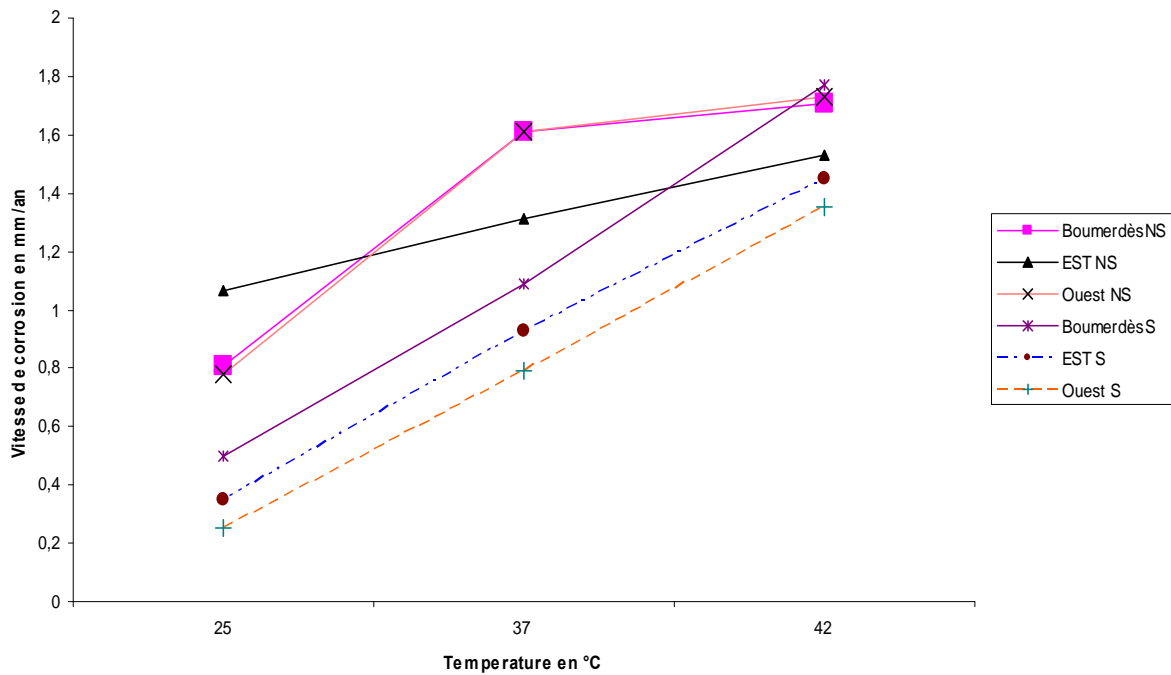


Figure (III.12) : graphe qui représente la variation de la vitesse de corrosion entre l'eau stérile et non stérile en fonction de la température.

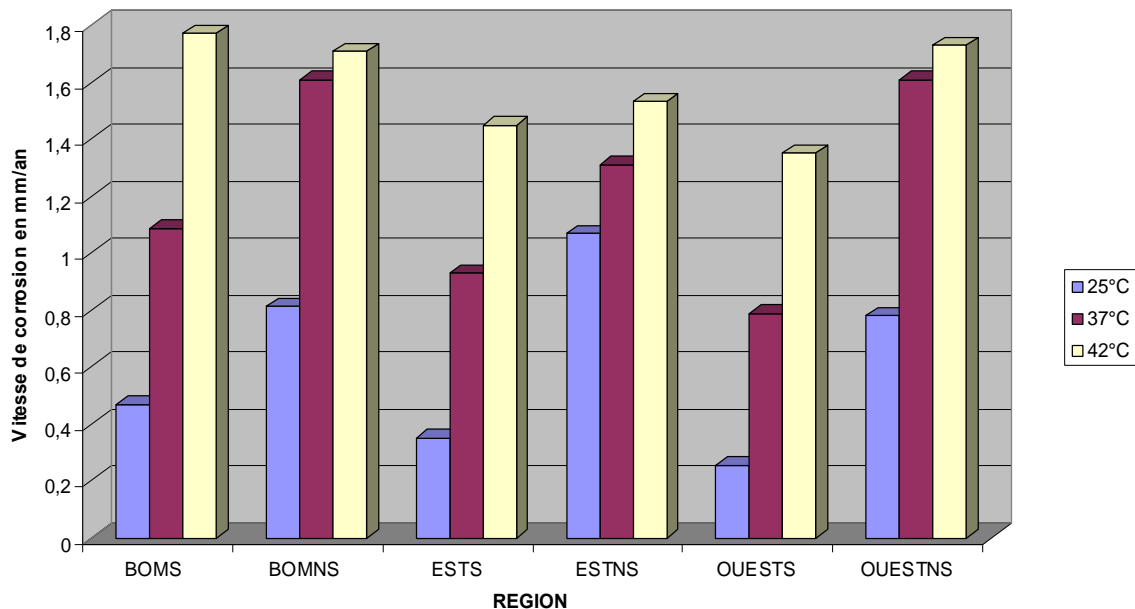


Figure (III.13) : histogramme qui représente la variation de la vitesse de corrosion dans les différentes régions à trois températures.

III.4.3. Méthode potentiostatiques (chronoampérométrie) :

Cette méthode permet d'observer la variation de la densité du courant en fonction du temps, dans le cas où notre acier est protégé cathodiquement à l'aide d'une anode sacrificielle du zinc qui à un potentiel constant par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé qui est de -1000 mV.

Le tableau n°10 rassemble toutes les valeurs de densité de courant de différentes régions stériles et non stériles pour les trois températures étudiées.

D'après le tableau n°10 obtenue après dépouillement des figures en annexe (B.2), et les figures (B.2.1, 2, 3), on remarque que, dans une eau de mer stérile, la valeur de la densité de courant diminue progressivement lorsqu'on augmente la température, (390 sec à 25°C et 290 sec à 42°C) pour Est de Bejaia, ce qui donne la meilleur protection de notre acier. La réaction cathodique (réduction d'hydrogène au niveau de la cathode) devient plus rapide, ceci donne un temps de stabilisation de la densité de courant assez remarquable, sauf quelques exceptions comme dans l'eau de mer de Boumerdès, on trouve que le temps de stabilisation de la densité de courant à 37°C est supérieure que celle à 25°C, et ceci est dû à d'autres réactions secondaires qui se produisent dans l'électrolyte.

Le même principe pour les valeurs de la densité de courant en fonction de la température dans l'eau de mer non stérile, que dans l'eau de mer stérile, annexe B.2, figures (B.2.4, 5, 6).

D'après le tableau n°10, on trouve que la densité de courant dans le cas d'eau de mer non stérile est inférieure que celle de l'eau de mer stérile, donc la protection de notre acier dans l'eau de mer non stérile est meilleure, ce qui montre l'effet des micro-organismes, qui accélère le processus de corrosion, particulièrement la réaction cathodique dans notre cas. Donc l'obtention de la polarisation cathodique est plus rapide, que dans l'eau stérile.

D'après l'annexe B.2, figures (B.2.7, 8, 9), pour une température fixe, dans l'eau stérile on remarque que, la densité de courant augmente proportionnellement à l'augmentation de la salinité dans l'eau de Boumerdès (22160 mg/l de Cl⁻). Donc la protection diminue en fonction de la salinité, alors que la conductivité du milieu joue un rôle défavorable dans un processus de protection.

D'après l'annexe B.2, figures (B.2.12), pour une température fixe de 42°C, des trois eaux de mer non stérile, la densité de courant est minimale dans l'eau de Boumerdès (-285 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) suivi par l'Est (-239 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) puis Ouest (-218 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de Bejaia. Ce qui montre que l'existence des grandes concentrations des microorganismes favorise la mauvaise protection, puisque les micro-organismes peuvent favoriser la dépolarisation cathodique.

Tableau n° 10 : les valeurs de la densité de courant de protection dans les trois régions stériles et non stériles en fonction des trois températures.

Régions		Densité du courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) et durée de stabilisation t (seconde)											
		Boumerdès stérile		Boumerdès Non stérile		Bejaia Est stérile		Bejaia Est non stérile		Bejaia Ouest stérile		Bejaia Ouest non stérile	
		$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	sec	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	sec	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	sec	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	sec	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	sec	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	sec
Température (°C)													
25	-56,1	140	-191	250	-71,3	390	-133	150	-112	530	-168	320	
37	-81	300	-220	200	-136	320	-232	130	-138	300	-145	250	
42	-88,1	85	-285	80	-100	290	-239	100	-198	260	-218	100	

III.5. OBSERVATION MICROGRAPHIQUE APRES LES TESTES ELECTROCHIMIQUES :

L'observation micrographique, nous permet de donner l'état de surface de notre acier avant et après les essais électrochimiques données par les figures au dessous.

La figure (III.14) présente un état de surface initial de l'acier avant les essais électrochimiques.

D'après les figures (III.15, 16, 17), on remarque l'effet de la température sur l'agressivité de l'eau de mer sur l'acier. On constate que à la température 25°C, le nombre de piqûres est faible, par contre à 37 et 42°C le nombre de piqûre est plus important, presque la totalité de la surface est piquée, pour les différentes eaux de mer stériles.

D'après les figures (III.18), on observe la formation d'une couche d'oxyde ou couche de passivation sur la surface de l'acier, ce dernier est le résultat du métabolisme bactériologique, et d'après la figure (III.19), on remarque les piqûres de corrosion à 37°C qui considère comme une température de prolifération.

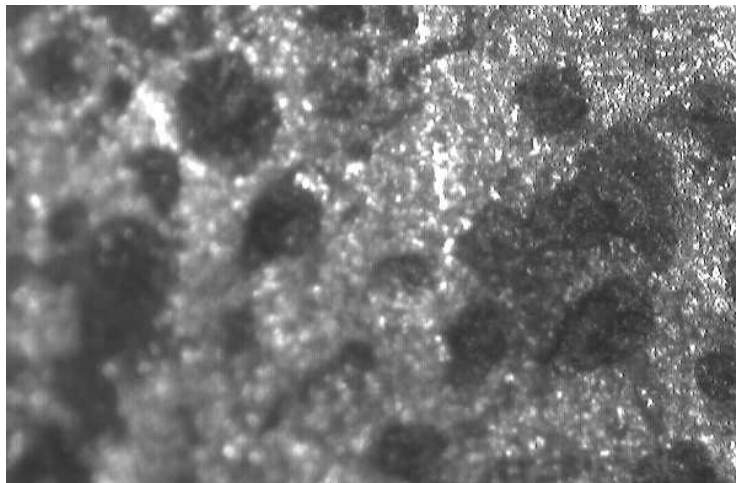
D'après les figures (III.20, 21, 22), on constate l'influence de la concentration microbiologiques dans les différentes eaux de mer à 37°C qui apparaît sous forme d'une corrosion perforante sur notre acier. L'état de surface de l'acier dans l'eau de mer à l'Est de Bejaia est très dommagée par les piqûres, ainsi que dans l'eau de mer Ouest Bejaia. Par contre on observe moins de piqûres dans l'eau de mer de Boumerdès non stérile. Cela dépend du temps d'immersion, ce qui montre l'influence des microorganismes sur le processus de corrosion.

Les autres figures qui représentent l'état de surface de l'acier dans les trois eaux de mer stériles et non stériles à différentes températures sont présentées dans l'annexe (C).



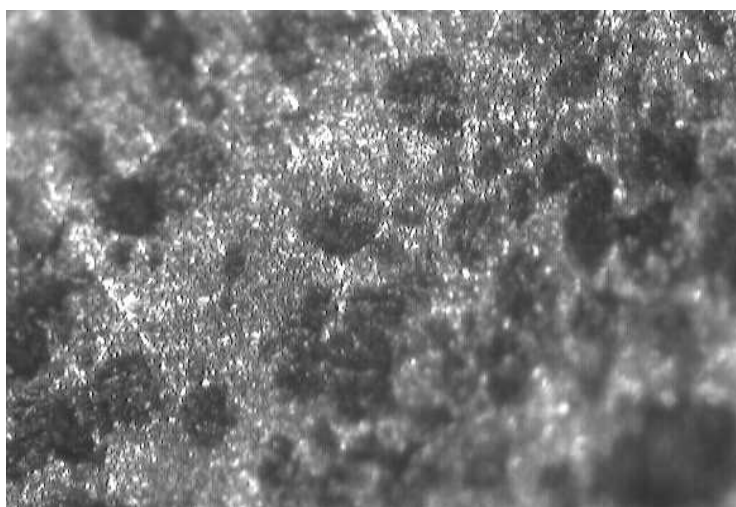
G : 1000

Figure (III.14) : l'acier poli avant essais électrochimiques non attaqué.



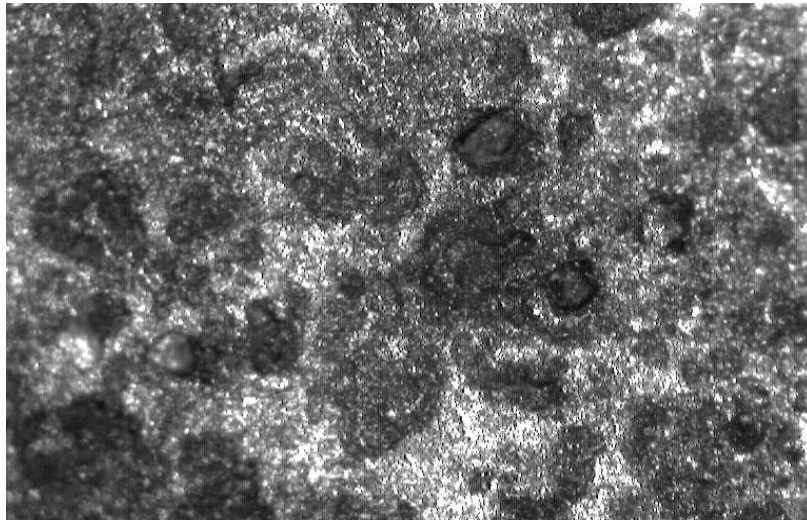
G : 1000

Figure (III.15) : l'état structural de l'acier dans l'eau de mer de Boumerdès stérile à 25°C.



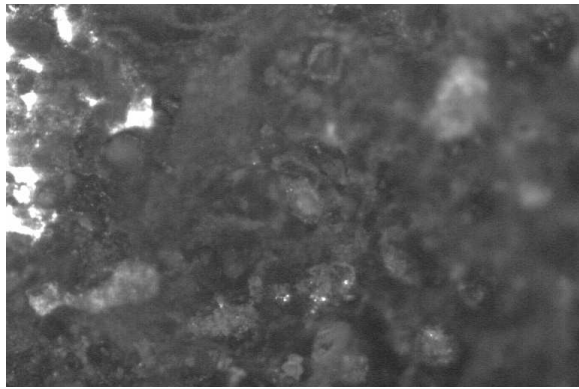
G : 1000

Figure (III.16) : l'état structural de l'acier dans l'eau de mer de Boumerdès stérile à 37°C.



G : 1000

Figure (III.17) : l'état structural de l'acier dans l'eau de mer de Boumerdès stérile à 42°C.



G : 1000

Figure (III.18) : Bejaia Est non stérile couche d'oxyde, 37°C.

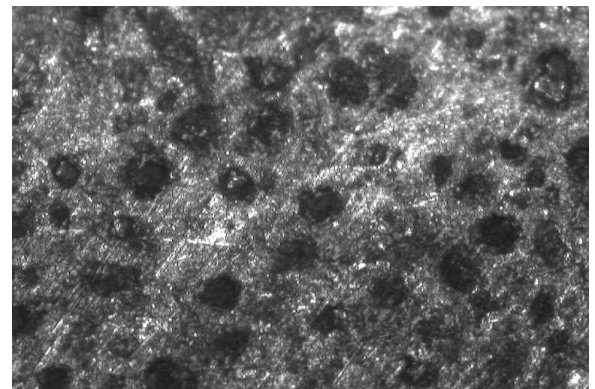
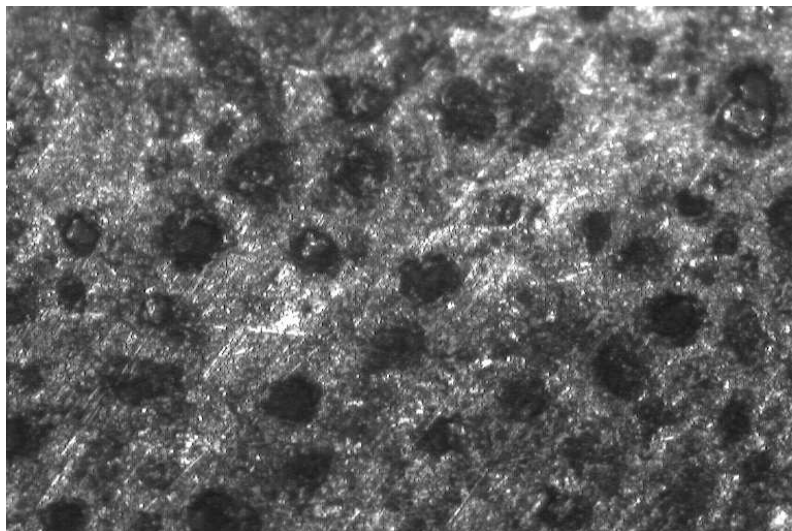
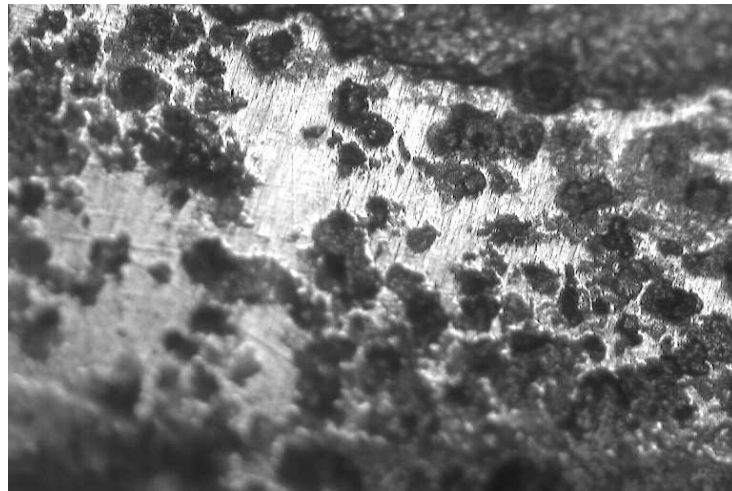


Figure (III.19) : Bejaia Est non stérile 37°C.



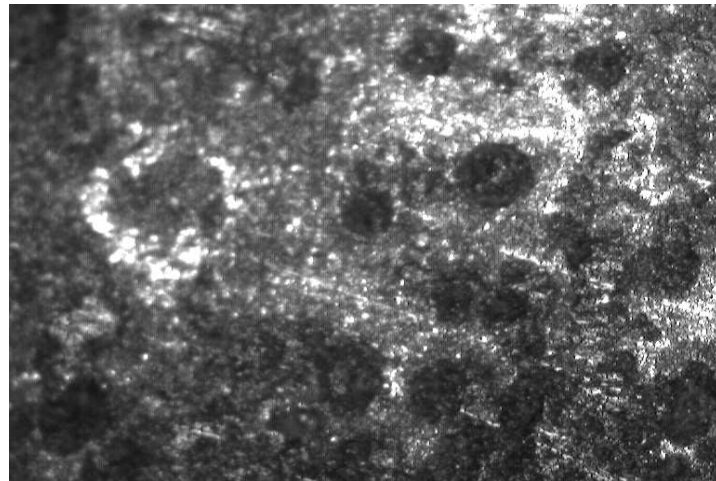
G : 1000

Figure (III.20) : Bejaia Est non stérile, 37°C.



G : 1000

Figure (III.21) : Bejaia Ouest non stérile, 37°C.



G : 1000

Figure (III.22) : Boumerdès non stérile, 37°C.

CONCLUSION GENERALE.

CONCLUSION GENERALE

L'étude menée nous a permis d'étudier la corrosivité de trois échantillons d'eau de mer sur un acier au carbone utilisé dans les coques de navires.

Ainsi, on a effectué une caractérisation métallurgique de l'acier, et de faire une analyse microbiologiques des trois eaux de mer : eau de mer du port de Bejaia coté Est et Ouest, eau de mer de Boumerdès.

Ceci est important avant de réaliser les tests électrochimiques qui nous ont permis de constater le pouvoir corrosif des différentes eaux de mer sur l'acier au carbone.

L'étude métallographique réalisée sur l'acier indique que la composition chimique et la structure de l'acier qui est de nature ferritique à 81 % ferrite et de 19 % perlite, lui confère une meilleure résistance à la corrosion.

Par ailleurs, l'étude microbiologique de l'eau de mer nous a permis d'estimer le degré de contamination des trois échantillons d'eau, vu a été révélé que le port de Bejaia (coté Est et Ouest) présente un degré de contamination plus élevé que celui de Boumerdès et ce du fait que les eaux du port de Bejaia polluées par les eaux usées. Nous avons constaté également que la présence des algues était nettement plus importante dans l'eau de mer de Boumerdès.

Les différentes techniques électrochimiques employées ont permis de mettre en évidence :

-Le potentiel de corrosion de l'acier dans les différentes eaux (stériles et non stériles) à trois températures 25, 37, 42°C, qui devient plus anodique en fonction de la température, la salinité et l'activité microbiologique.

-La vitesse de corrosion, la résistance de polarisation de l'acier dans différents échantillons d'eau de mer à différentes températures, tel que :

- L'augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la température, l'activité microbiologique et la salinité d'eau, ainsi que la diminution de la résistance de polarisation de l'acier en fonction des mêmes paramètres.

-La protection de l'acier par anode sacrificielle de zinc dans un milieu marin est meilleure lorsqu'on augmente la température, à cause de la grande quantité d'hydrogène qui dégager au niveau de la cathode. L'existence des grandes concentrations microbiennes dans l'eau favorise la mauvaise protection, puisque les micro-organismes peuvent favoriser la dépolarisation cathodique et aussi la protection diminue en fonction de la salinité.

Finalement l'observation microscopique de l'acier révèle que la biocorrosion se manifeste sous forme de piqûres au niveau de la surface de notre acier, ces piqûres deviennent plus nombreuses en fonction de la température et plus particulièrement en fonction de l'activité microbiologique.

ANNEXES.

Annexe A

PARTIE MICROBIOLOGIQUE

A.1. MATERIELS UTILISÉS :

Balance électronique, Erlen-Meyer, agitateur magnétique, la hote, bec bunzen, incubateur, compteur de colonies, boîtes pétries, pipettes pasteur, tubes à essai, flacons 250ml, autoclave, étuve (séchage de matériels), bain marie, seringues 1 ml et 10 ml.

A.2. PREPARATION DES MILIEUX DE CULTURES :

A.2.1. Préparation le gélose nutritive (GN): Marchal: (microflore totale)

A.2.1.1. Composition: en (g/l)

- Extrait de viande..... 5g.
- Peptone tryptique..... 15g.
- Agar-agar..... 15 à 20g.
- eau distille.....1000ml.

A.2.1.2. Procédure:

On pèse les différents produits et on les met dans un Erlen-Meyer, on complète avec l'eau distillé jusqu' un 1 litre et on agite pendant 4 heures avec l'ajout une quantité d'agar progressivement.

- après l'agitation on verse le liquide dans 4 flacons de 250 ml.
- les flacons sont mis en autoclave pour les stériliser à 120°C pendant 45min → ensemencement → incubation à 37°C Pendant 3 jours.

A.2.2. Préparation le milieu de culture de BSR:

Pour l'isolement de BSR sur milieu de culture solide et liquide.

A.2.2.1. Composition: en (g/l)

- sulfate de magnésium ($MgSO_4, 7H_2O$).....1g.
- acide ascorbique ($C_6H_8O_6$).....0,1g.
- thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$).....100g.
- chlorure d'ammonium (NH_4Cl)1g.
- phosphate de potassium (K_2HPO_4).....0,5g.
- extrait de levure0,1g.
- agar-agar.....0,1g.
- lactate de sodium ($C_3H_5NaO_3$).....3,67g.
- eau distillé.....1000ml.
- pH7-7,3.

A.2.2.2. Procédure:

Devant la balance électronique on pèse les constituants précédents, on les versent dans l'Erlen-Meyer sauf l'agar on le laisse dans un béchet, on effectue une agitation sous échauffement 50°C pendant 3 heures ; dans lequel on ajoute 20 g d'agar peu à peu.

Après l'agitation on verse ce milieu dans les flacons de 250 ml et on les ferme hermétiquement puis on les autoclaves à 120°C pendant 45min.

La préparation de milieu liquide est la même, mais on n'ajoute pas les 20 g d'agar.

Le milieu liquide est agité pendant 30 min, ensuite on le verse dans des flacons de pénicilline (contient des clous comme source de fer) 4,5 ml. Ensuite on ferme les flacons et on les barbote avec l'azote (N₂) pour éliminer l'oxygène, les flacons sont autoclavés à 120°C pendant 45min.

A.2.2.3. Ensemencement:

Après la stérilisation dans l'autoclave le milieu de culture solide est liquéfié dans un bain marie à 100°C on le coule dans les boîtes de pétrie environ 15 ml au voisinage du bec benzène.

Ensuite on laisse le milieu se solidifier. Après la solidification on verse 0,1 ml de chaque échantillon de l'eau de mer à l'aide d'une seringue.

On ensemence le 0,1 ml sur toute la surface du milieu à l'aide d'une pipette pasteur stérile.

Après l'ensemencement, les boîtes de pétrie sont déposées dans un dessiccateur contenant une bougie. On allume la bougie et on ferme le dessiccateur hermétiquement pour éliminer tous l'O₂ afin d'assurer les conditions d'anaérobiose.

Le dessiccateur est placé dans un incubateur à 37°C pendant 21 jours.

Pour le milieu liquide ; après l'autoclavage des flacons, on prépare trois séries de trois flacons, on prend 1 ml de l'échantillon de mer et on l'injecte dans le 1^{er} flacon (10⁻¹). On prend 0,5 ml et on l'injecte dans le 2^{ème} flacon (10⁻²) jusqu'à 10⁻³.

A.2.3. Préparation le milieu de culture du BTR:

Pour l'isolement des BTR sur milieu solide et liquide.

A.2.3.1. La composition: en (g/l)

Pour les l'isolement de BTR sur un milieu solide (Meylor 2000):

- Lactate de sodium C₃H₅NaO₃.....3,67g.
- Phosphate monopotassique K₂HPO₄.....0,5g.
- Chlorure d'ammonium NH₄Cl.....1g.
- Thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃.....1,2g.
- Dichlorure magnésium MgCl₂.6H₂O.....1,65g.
- Dichlorure de fer FeCl₂.4H₂O.....0,24g.
- NaCl.....25g.
- Extrait de levure1g.
- Acide ascorbique C₆H₈O₆.....0,1g.
- Agar bactériologique.....0,1g.
- L'eau distillé..... 1000 ml.

Ensuite on partage le volume de 1L sur deux Erlen-Meyer de 500 ml, l'une reste liquide et l'autre on y ajoute 10g d'agar pour préparer le milieu solide.

A.2.3.2. Procédure:

La même procédure comme les BSR c'est-à-dire la préparation des boîtes de pétrie, l'ensemencement, l'incubation à 37°C en anaérobiose mais pendant 10 jours.

Pour le milieu liquide même procédure que les BSR (absence des clous).

A.2.4. Préparation le milieu de culture du (MN) milieu nutritif:

Pour la recherche des bactéries réductrice de nitrate. (Gevertz et al 2000).

A.2.4.1. Composition: en (g/l)

- Chlorure d'ammonium NH_4Cl0,02g.
- Chlorure de calcium CaCl_20,24g.
- Phosphate monopotassique K_2HPO_40,027g.
- sulfate de magnésium MgSO_40,68g.
- Nitrate de potassium.....1g.
- Chlorure de sodium.....7g.
- Acétate de sodium.....0,68g.
- Bicarbonate de sodium1,90g.
- Eau distillée.....1000ml.
- pH.....6-7.

A.2.4.2. Procédure:

On pèse les différents constituants et on les verse dans un Erlen-Meyer de 1L et on effectue une agitation sous une température de 50°C pour faciliter la dissolution des produits, puis on ajoute les 20 g d'agar durant l'agitation pendant 4 heures.

Après l'agitation on verse le milieu dans des flacons de 250 ml puis on les autoclaves, enfin on ensemence et on incube à 37°C pendant 3 jours en aérobiose.

A.2.5. Préparation le milieu de culture sabouraud:

Pour les moisissure et levure (catalogue milieu de culture réactif de laboratoire – institut Pasteur d'Algérie édition 2003- Pr.M.Belkaid).

A.2.5.1. Composition: en (g/l)

- Néoptone.10g.
- Glucose.....20g.
- Agar.....20g.
- L'eau distillé.....1000ml.
- pH.....6,5.

A.2.5.2. Procédure:

On pèse les différents constituants et on les verse dans un Erlen-Meyer de 1L et on effectué une agitation sous une température 50°C pour faciliter la dissolution des produits et on ajoute les 20 g d'agar durant l'agitation de 4 heures.

Après l'agitation on les autoclaves, puis on les ensemence, et on les incube à 37°C pendant 3 à 5 jours en aérobiose.

A.2.6. Préparation le milieu de culture Héctoène:

Pour la recherche des Entérobactéries (catalogue milieu de culture réactif de laboratoire –institut Pasteur d'Algérie édition 2003- Pr.M.Belkaid).

A.2.6.1. Composition: en (g/l)

- Peptone pepsique de viande.....15g.
- Extrait de viande.....3g.
- Extrait de levure.....3g.
- Lactose12g.
- Salicine.....2g.
- Saccharose12g.
- Chlorure de sodium.....5g.
- Sels biliaries.....4g.
- Bleu de bromothymol.....0,064g.
- Fuchsine acide.....0,1g.
- Agar18g.
- Eau distillé.....1000ml.
- pH.....7,4±0.2.

A.2.6.2. Procédure: même procédure.

A.2.7. Préparation le milieu de culture des algues:

Pour la culture des algues (Biologie des eaux Méthodes et techniques –d.champait j.p.larpent 1988. édition Masson –paris-374p).

Composition:

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

A.2.7.1. Procédure :

Les micro algues ont été isolées à partir d'eau de mer préfiltrée; on prend l'échantillon de l'eau de mer, on le verse dans un bécquet qui contient un papier filtre dans un entonnoir, ensuite on prend 1ml de filtrat à l'aide d'une seringue et on l'injecte dans un Erlen-Meyer contient 100 ml de milieu liquide, plus 0,1 g de l'antibiotique Clamoxyl pour éviter la croissance des germes microbiens. Ce Erlen est bouché par du coton pour permettre les échanges gazeux (même procédure pour les trois échantillons).

Ces Erlèns représentant la culture algales mère sont placées dans le laboratoire à une température de 22°C et l'humidité varie entre 65% et 75%, sous (12h lumière/12h obscurité). L'aération de la culture liquide est assurée par une agitation manuelle deux fois par jour. Après 15 jours cette culture va changer de couleur.

A.3. DIFFERENTS TABLEAUX REPRESENTATIFS LES CARACTERES DES MICRO-ORGANISMES DANS DIFFERENTS MILIEUX DE CULTURES :

Tableau A.3.1: Caractères macroscopique des différents microorganismes sur Gélose nutritive (GN).

Caractères	Boumerdès			Bejaia Est		Bejaia Ouest	
	Arrondie	Arrondie	Arrondie	Rondes	Irrégulière	Rondes	Irrégulière
Forme	Arrondie	Arrondie	Arrondie	Rondes	Irrégulière	Rondes	Irrégulière
Aspect	Non punctiforme >1mm	Non punctiforme >1mm	punctiforme <1mm	Non punctiforme >1mm	punctiforme <1mm	Non punctiforme >1mm	Punctiforme <1mm
Chromogénèse	jaune avec centre orange claire	Marron clair	blanchâtre	Blanche avec centre jaune	jaune	jaune	Blanche
Opacité	Plus ou moins opaque	Plus ou moins opaque	transparent	Translucide	Translucide	Translucide	Opaque
Élévation	plate	plate	plate	Plate	plate	Plate	Convexe
Surface	lisse	lisse	lisse	Lisse	lisse	Rugueuse	Lisse
Consistance	visqueuse	visqueuse	visqueuse	Visqueuse	Visqueuse	Granuleuse	Visqueuse

Tableau A.3.2 : Caractères macroscopique des différents microorganismes sur gélose sabouraud.

Caractères	Boumerdès	Bejaia Est	Bejaia Ouest	
Forme	Arrondie	Arrondie	Arrondie	Irrégulière
Aspect	Non punctiforme >1mm	Non punctiforme >1mm	Punctiforme <1mm	Non punctiforme >1mm
Chromogénèse	Marron	orange	Orange	Blanchâtre
Opacité	Opaque	Opaque	Opaque	Transparent
Élévation	Légèrement convexe	convexe	Convexe	plate
Surface	Lisse	Lisse	Lisse	Rugueuse
Consistance	Visqueuse	Visqueuse	Visqueuse	Visqueuse

Tableau A.3.3 : Caractères macroscopique des différents microorganismes sur gélose Héктоène.

Caractères	Boumerdès	Bejaia Est	Bejaia Ouest
Forme	Certaines arrondies et l'autre irrégulières	Irrégulière	Absence
Aspect	Certaines punctiformes et autre non	Certaines punctiformes et autre non	
Chromogénèse	Vert avec centre noir	Vert avec centre noir	
Opacité	Opaque	Opaque	
Élévation	Légèrement convexe	Légèrement convexe	
Surface	Lisse	Rugueuse	
Consistance	visqueuse	visqueuse	

Annexe B

PARTIE ELECTROCHIMIQUE

B.1. Les courbes du potentiel d'abandon :

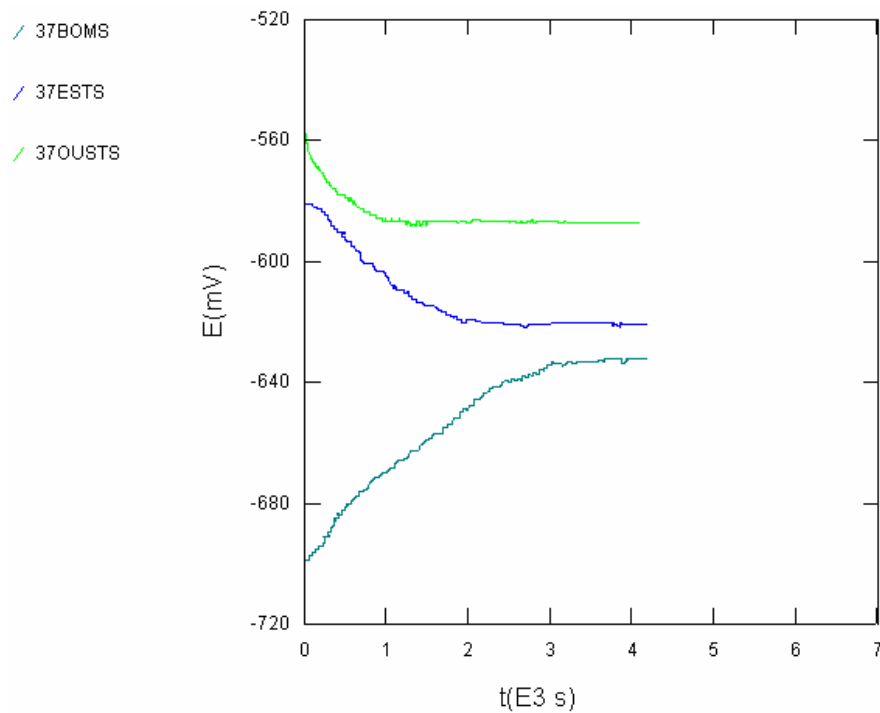


Figure (B.1.1): tracés des $E=f(t)$ de l'acier dans les différentes régions stériles pour une température fixe 37°C.

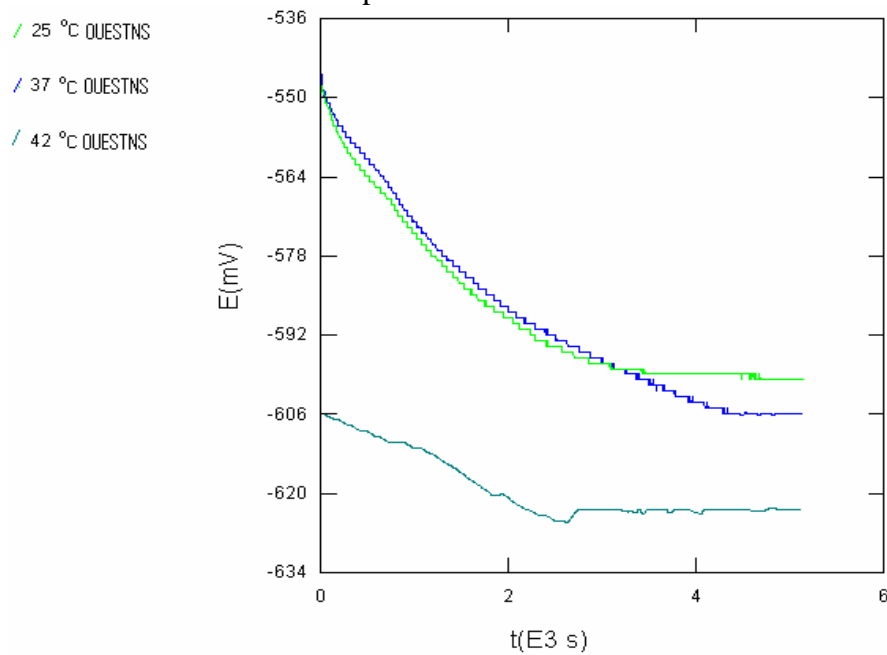


Figure (B.1.2): tracés de $E=f(t)$ de l'acier dans la région ouest de Bejaia non stérile pour les trois températures.

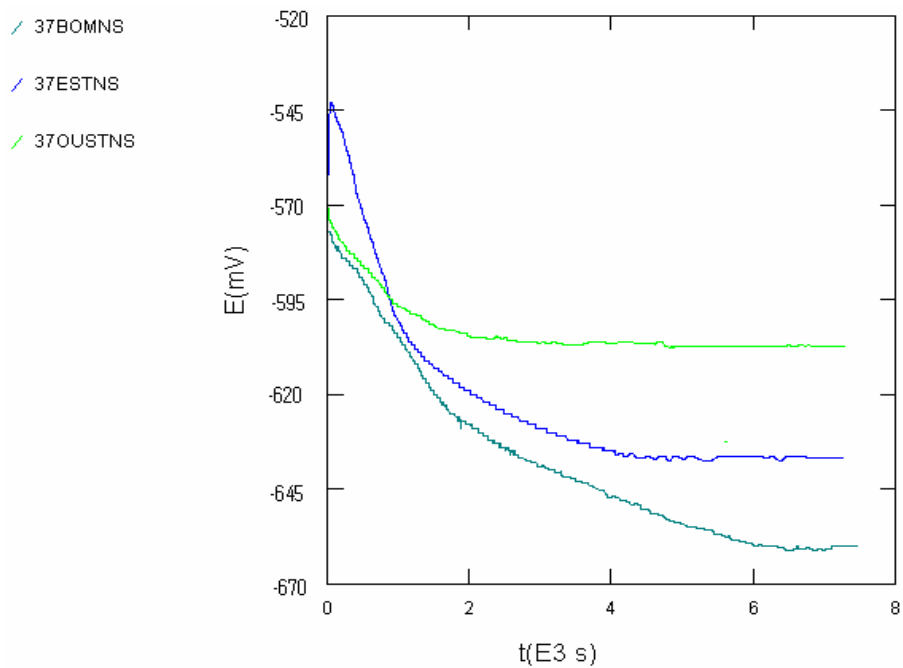


Figure (B.1.3) : tracés de $E=f(t)$ de l'acier dans les trois régions non stériles pour une température fixe 37°C.

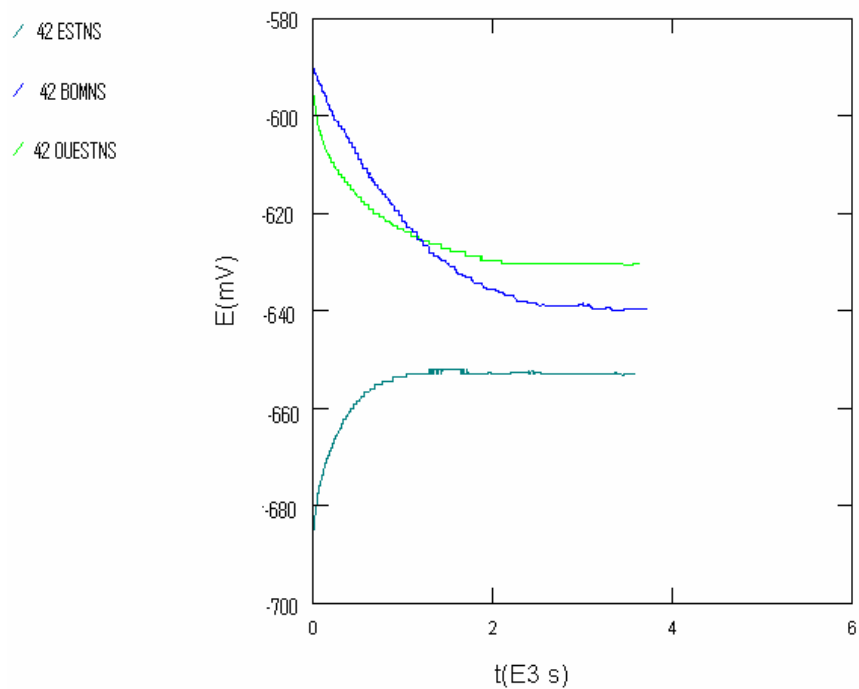


Figure (B.1.4) : tracés de $E=f(t)$ de l'acier dans les trois régions non stériles pour une température fixe 42°C.

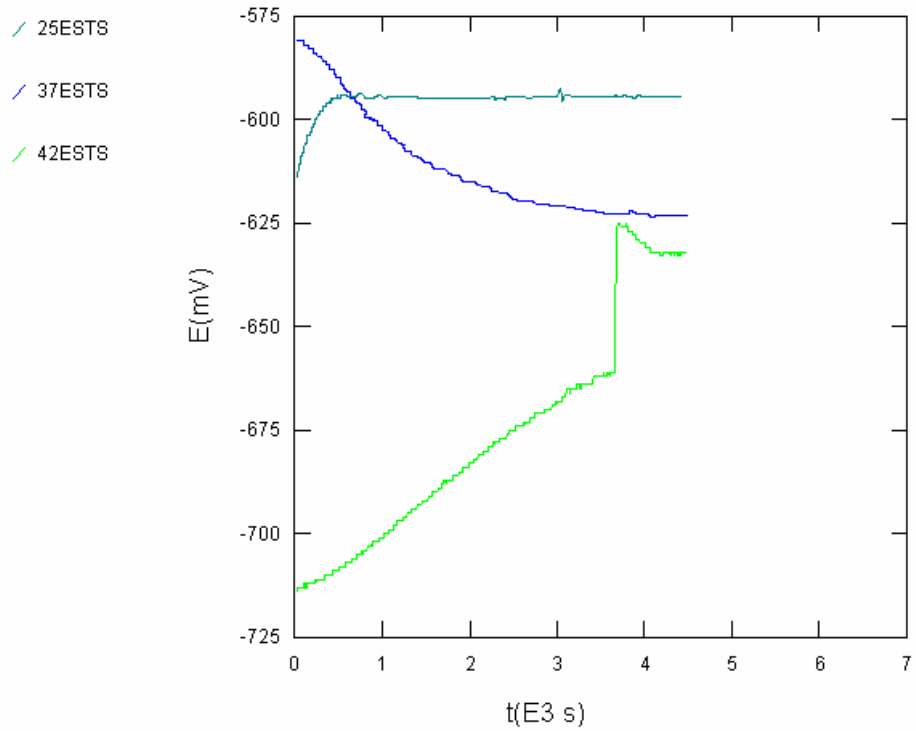


Figure (B.1.5) : tracés de $E=f(t)$ de l'acier dans la région Est de Bejaia stérile pour les trois températures.

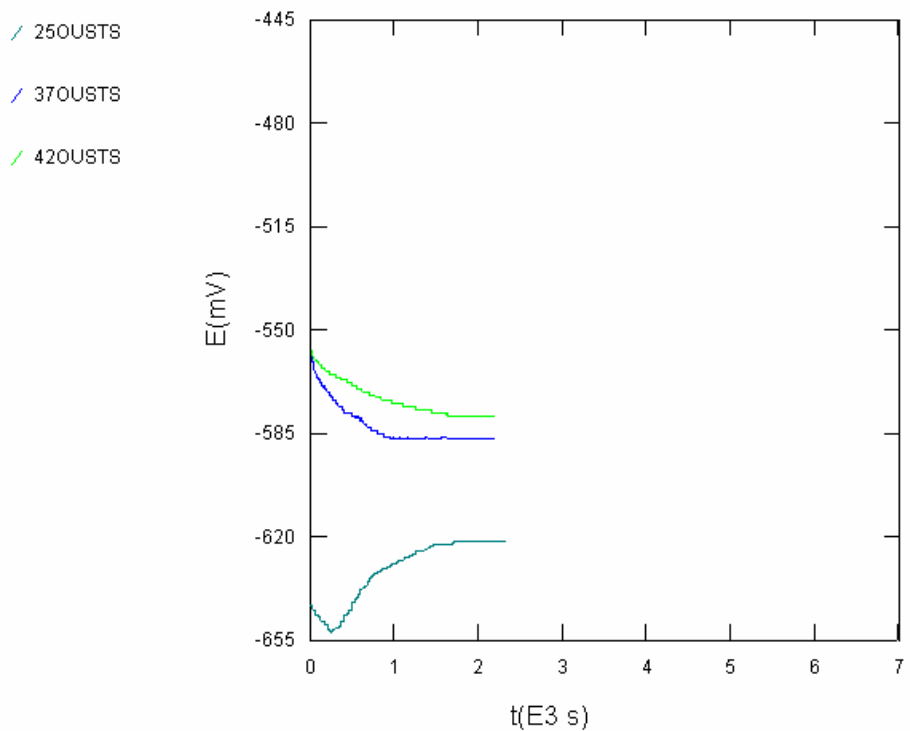


Figure (B.1.6) : tracés de $E=f(t)$ de l'acier dans la région Ouest de Bejaia stérile pour les trois températures.

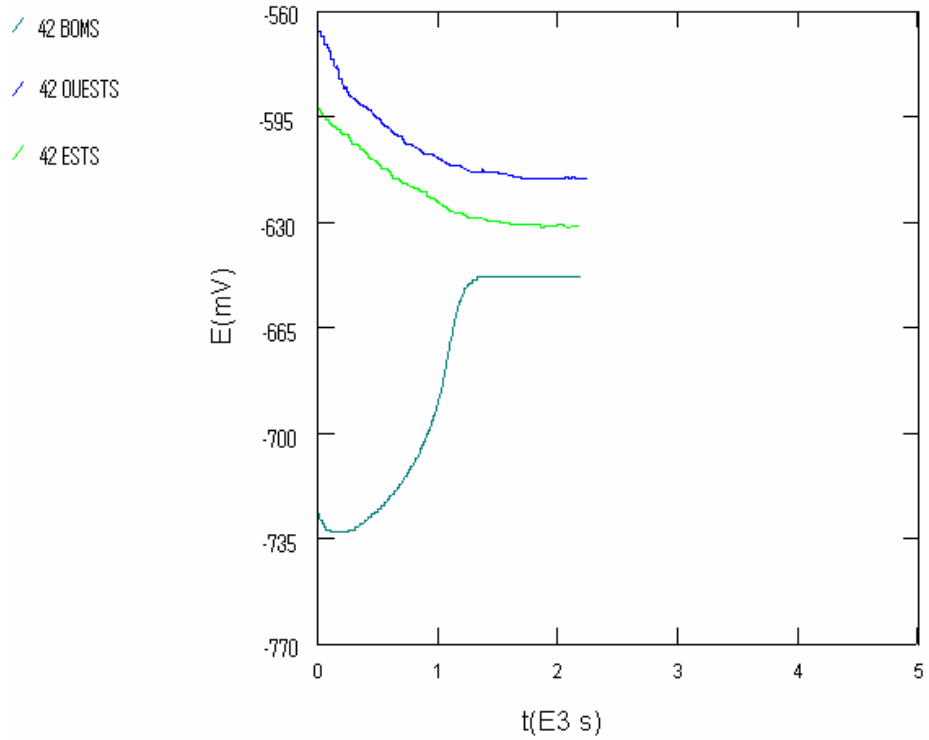


Figure (B.1.7) : tracés de $E=f(t)$ de l'acier dans les trois régions stériles pour une température fixe 42°C.

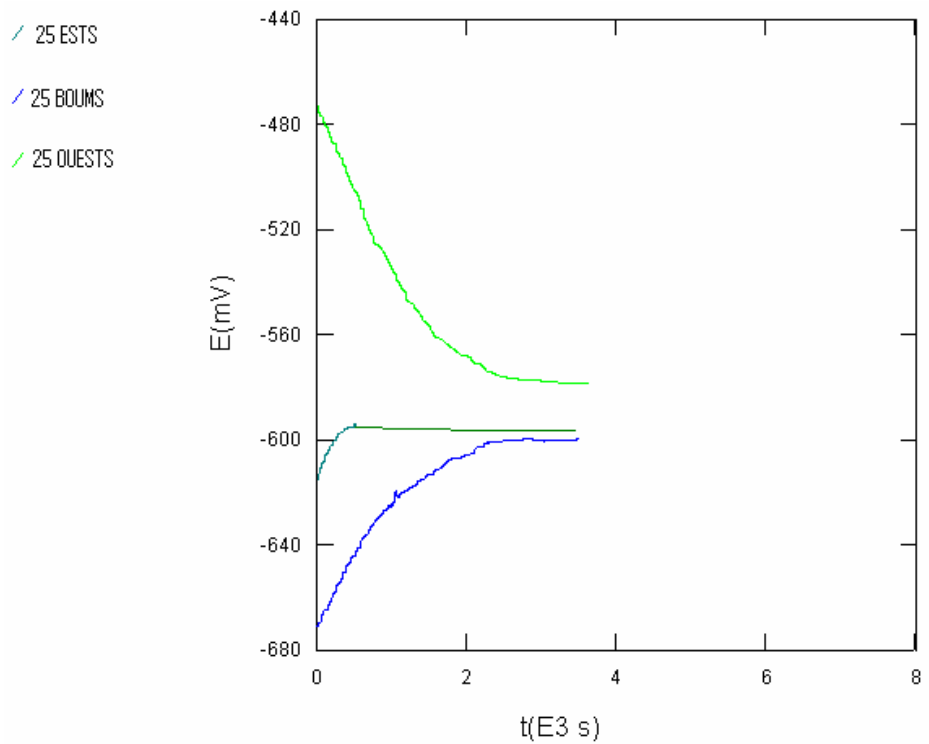


Figure (B.1.8) : tracés de $E=f(t)$ de l'acier dans les trois régions stériles pour une température fixe 25°C.

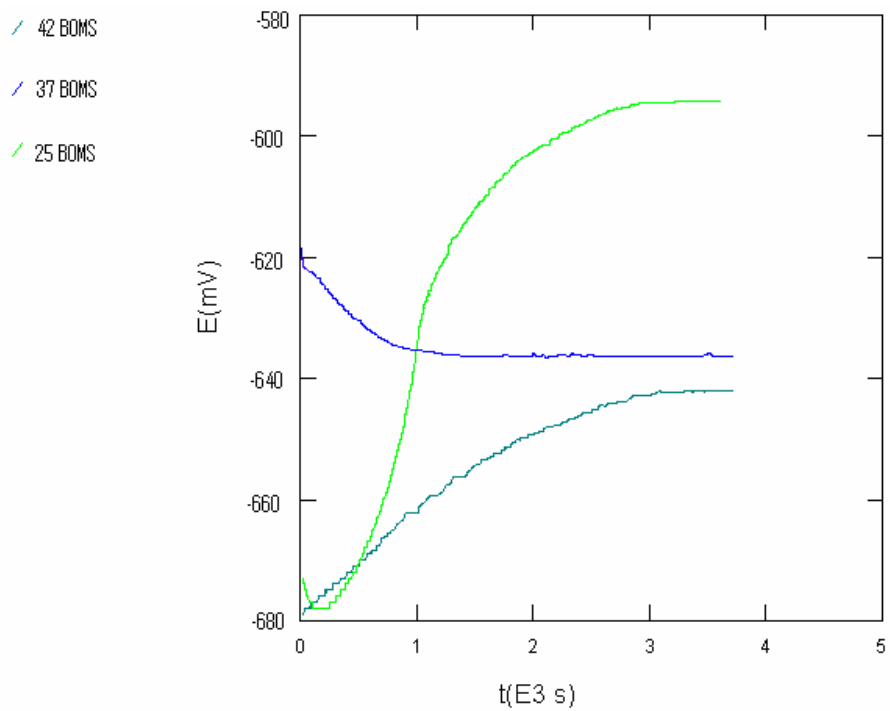


Figure (B.1.9): tracés des $E=f(t)$ de l'acier dans la région Boumerdès stérile pour les trois températures.

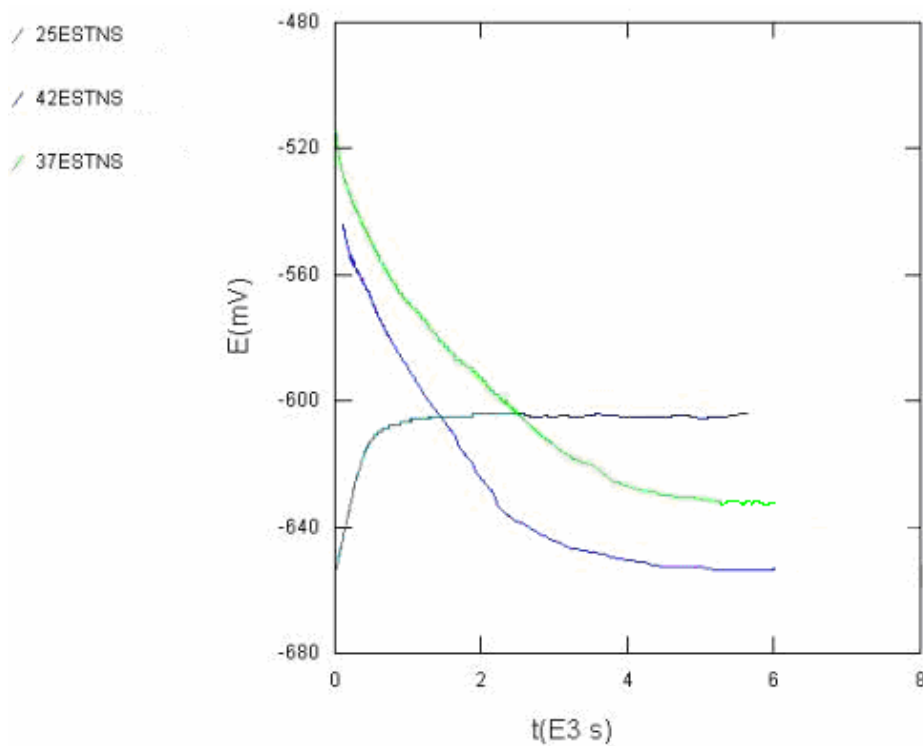


Figure (B.1.10): tracés des $E=f(t)$ de l'acier dans la région Est de Bejaia non stérile pour les trois températures.

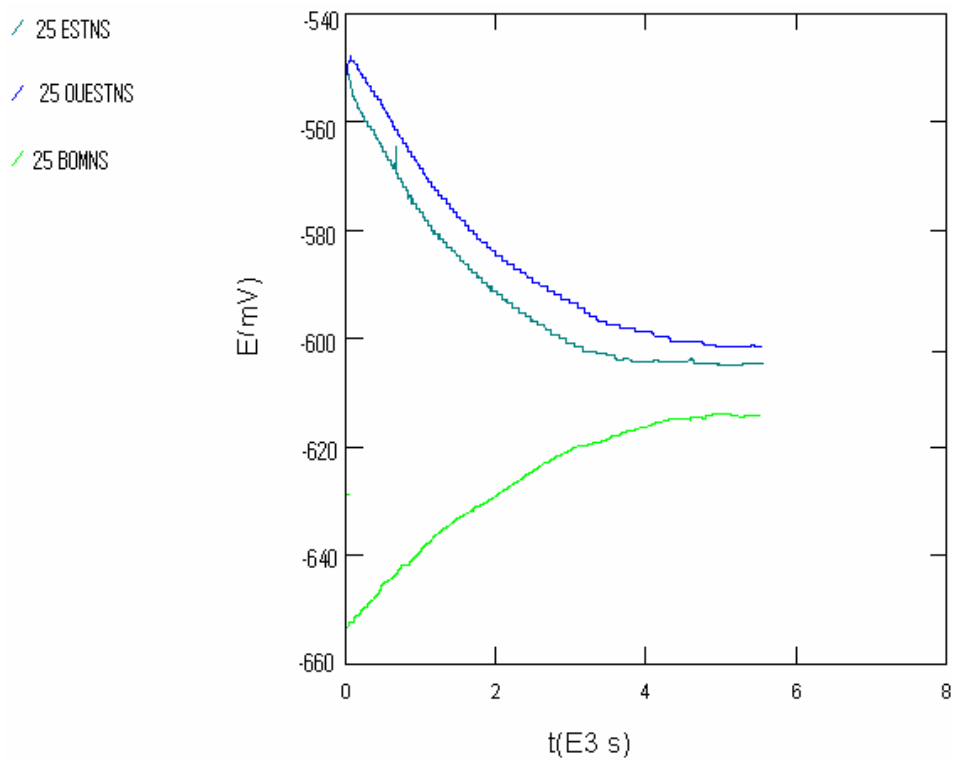


Figure (B.1.11) : tracés de $E=f(t)$ de l'acier dans les trois régions non stériles pour une température fixe 25°C.

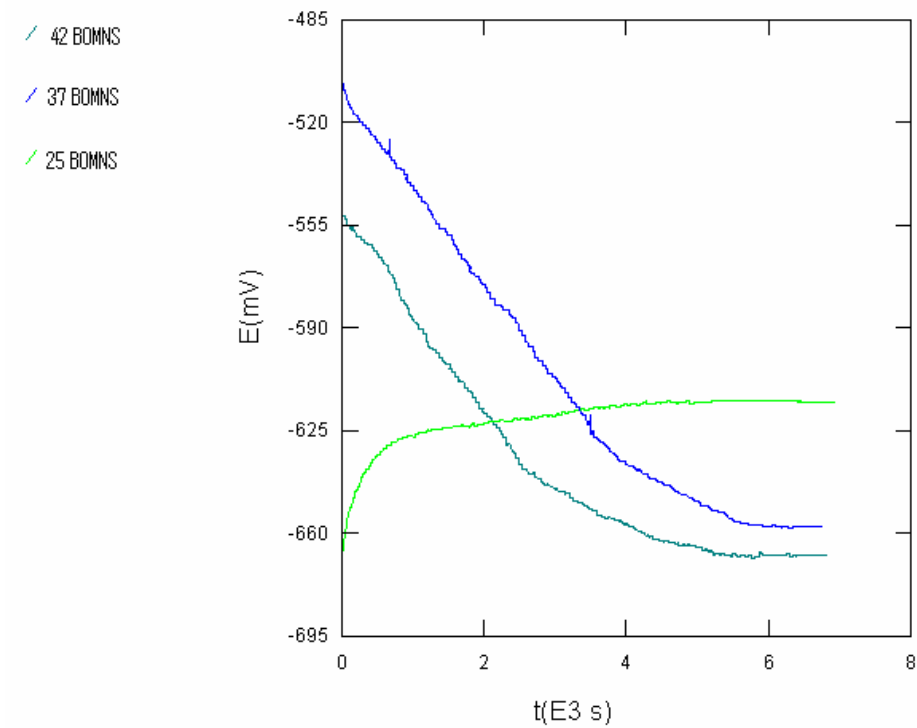


Figure (B.1.12) : tracés de $E=f(t)$ de l'acier dans la région de Boumerdès stérile pour les trois températures.

B.2. Les courbes potentiostatiques :

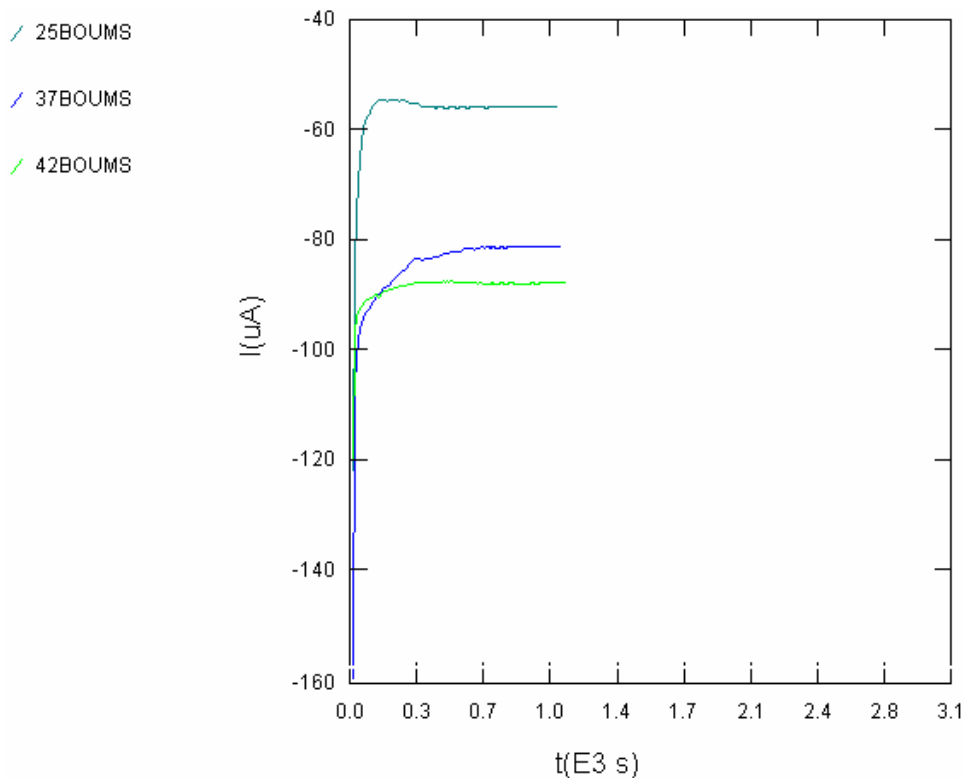


Figure (B.2.1) : tracés de la densité de courant de protection en fonction du temps dans l'eau de mer de Boumerdès stérile pour les trois températures.

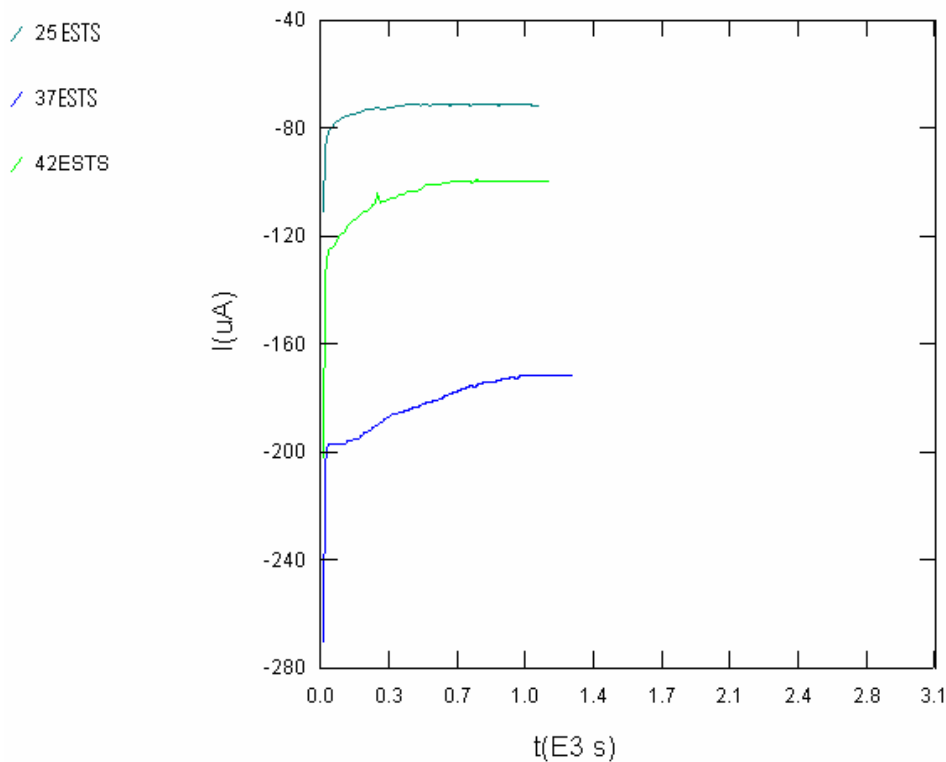


Figure (B.2.2) : tracés de la densité de courant de protection en fonction du temps dans l'eau de mer Est stérile pour les trois températures.

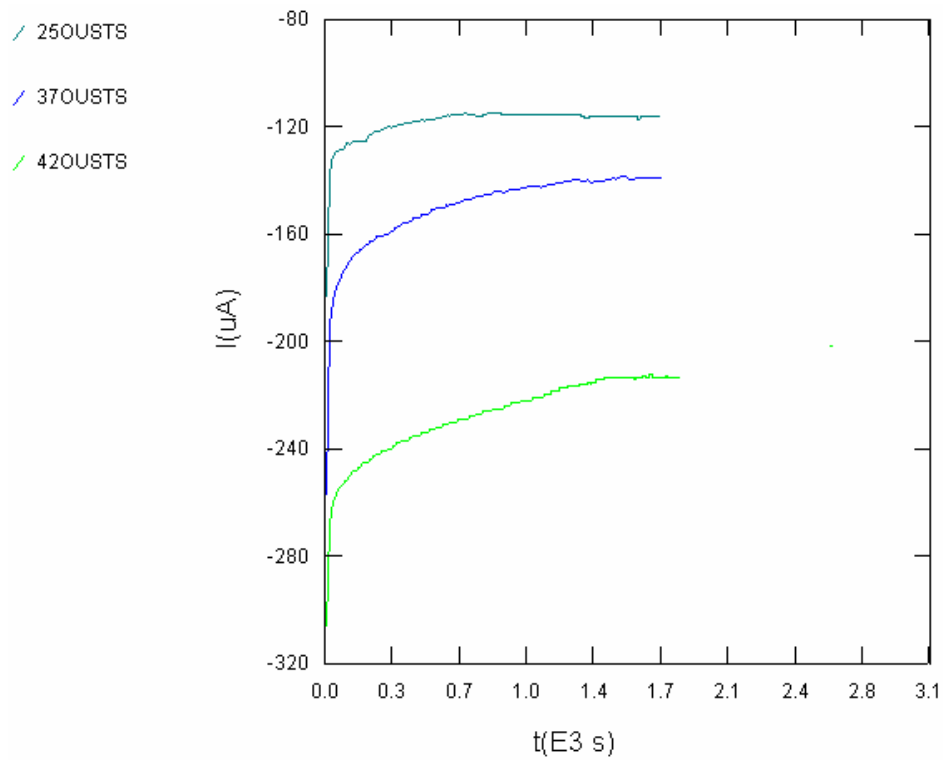


Figure (B.2.3) : tracés de la densité de courant de protection en fonction du temps dans l'eau de mer Ouest de Bejaia stérile pour les trois températures.

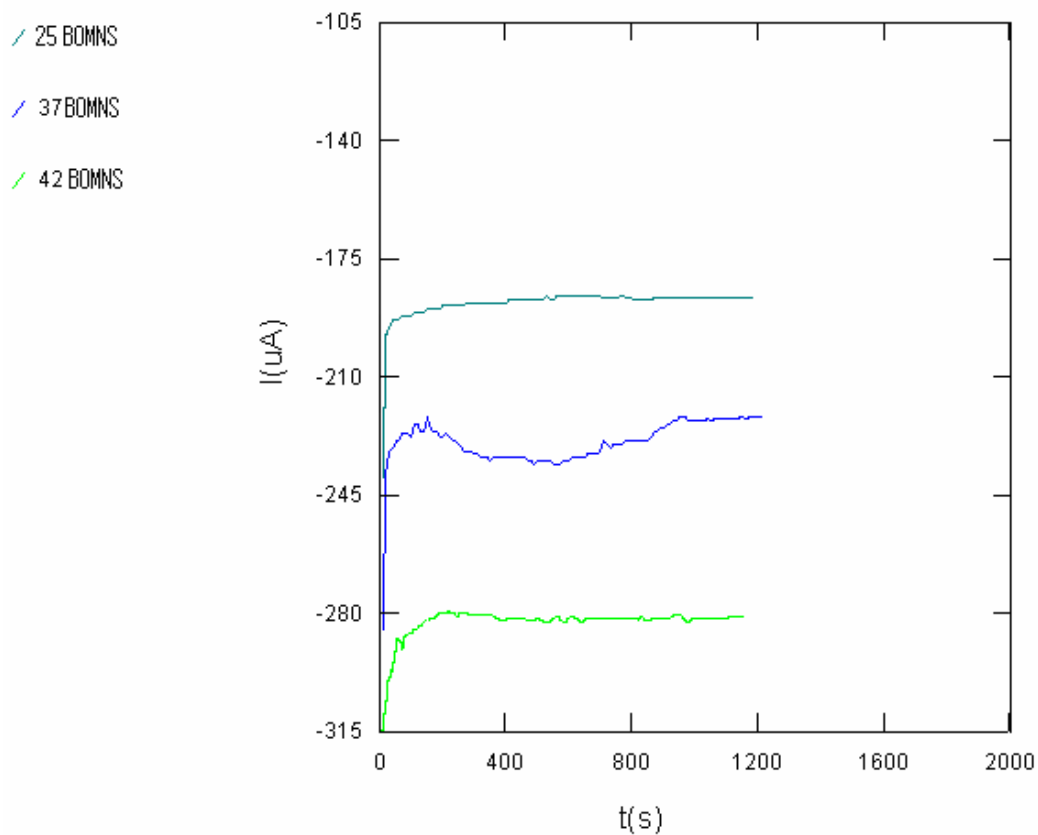


Figure (B.2.4) : tracés de la densité de courant de protection en fonction du temps dans l'eau de mer de Boumerdès non stérile pour les trois températures.

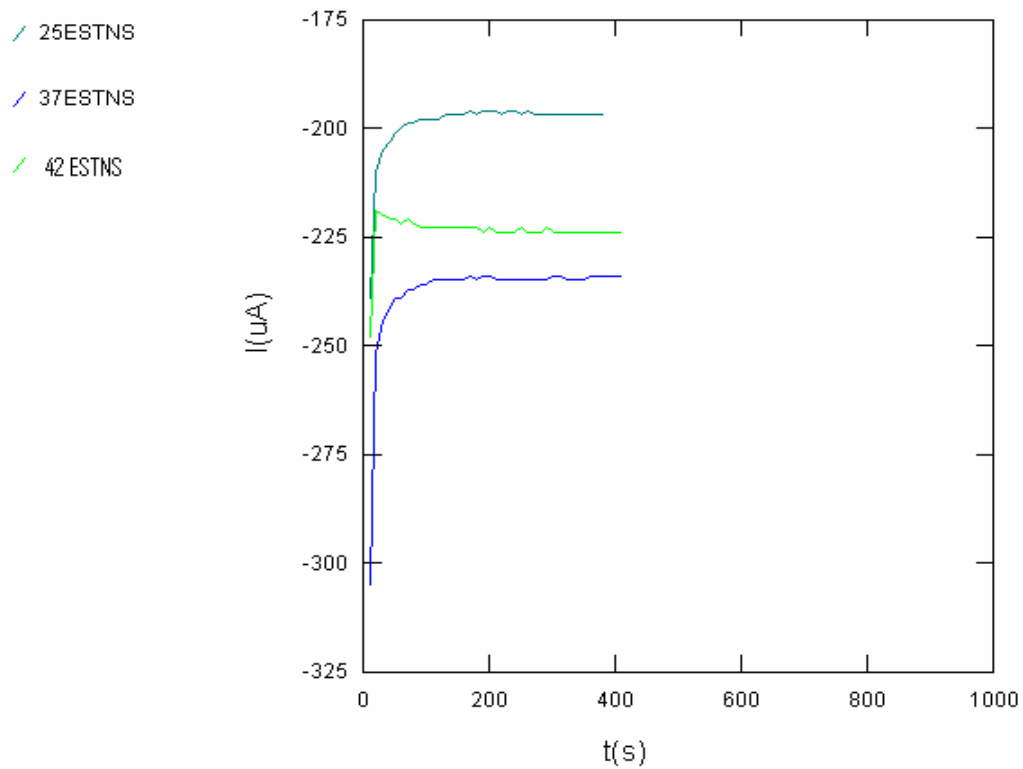


Figure (B.2.5) : tracés de la densité de courant de protection en fonction du temps dans l'eau de mer Est de Bejaia non stérile pour les trois températures.

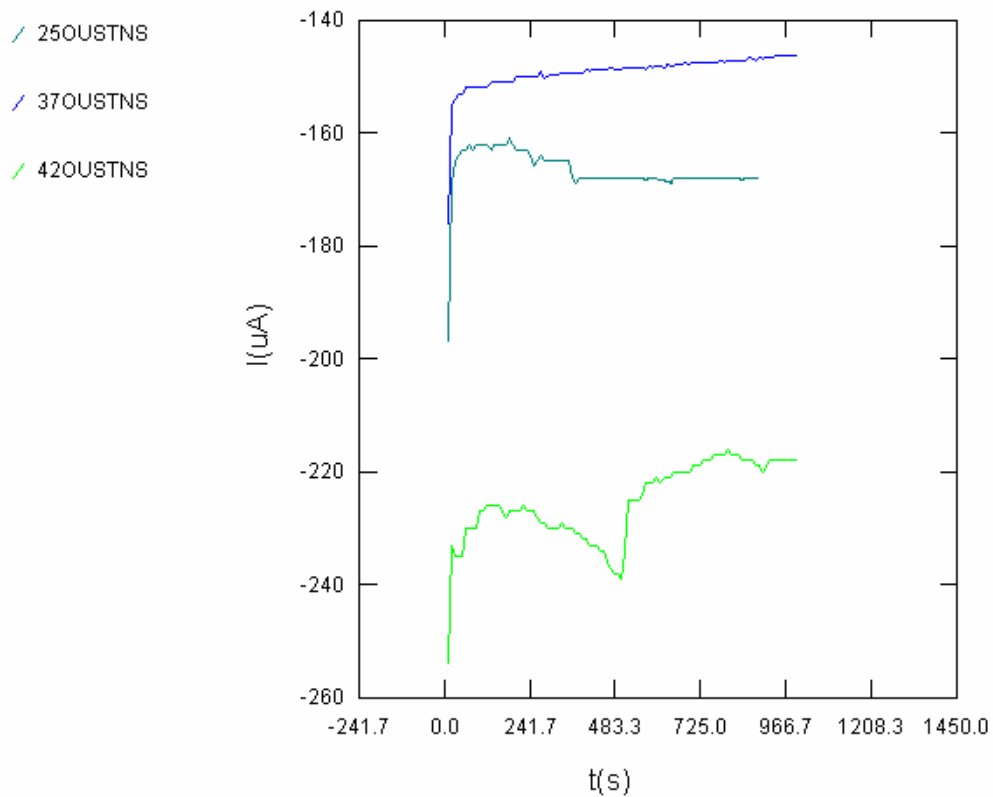


Figure (B.2.6) : tracés de la densité de courant de protection en fonction du temps dans l'eau de mer Ouest de Bejaia non stérile pour les trois températures.

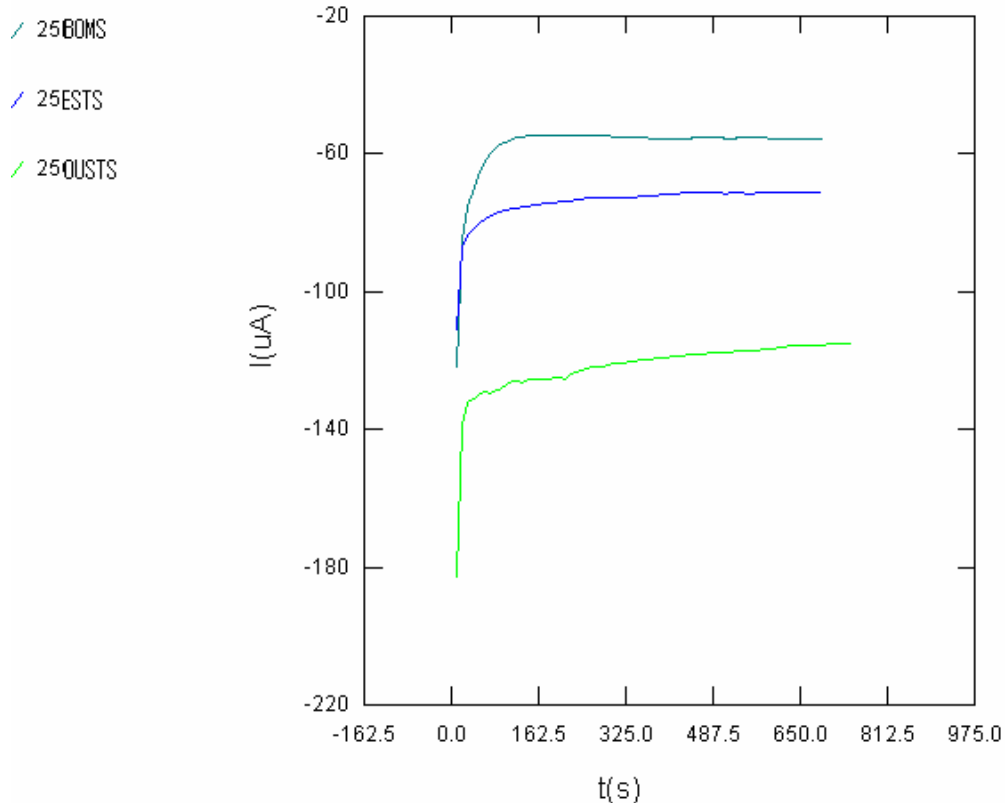


Figure (B.2.7) : tracés de la densité de courant de protection en fonction du temps dans les trois eaux de mer stériles à 25°C.

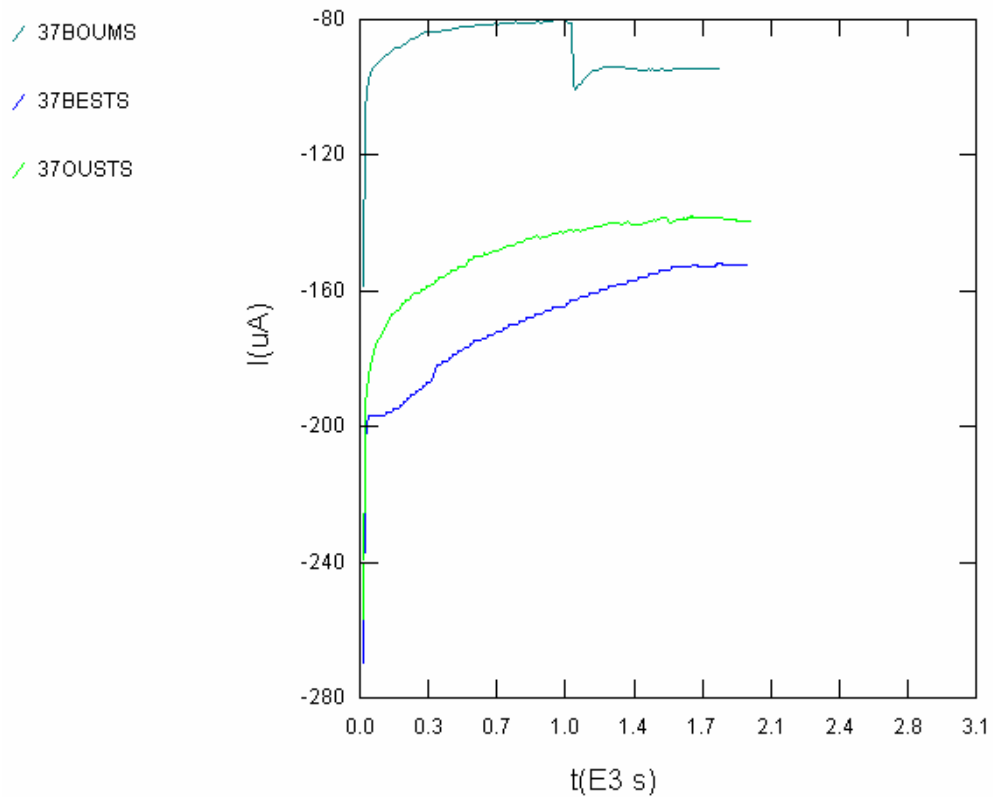


Figure (B.2.8): tracés de la densité de courant de protection en fonction du temps dans les trois eaux de mer stériles à 37°C.

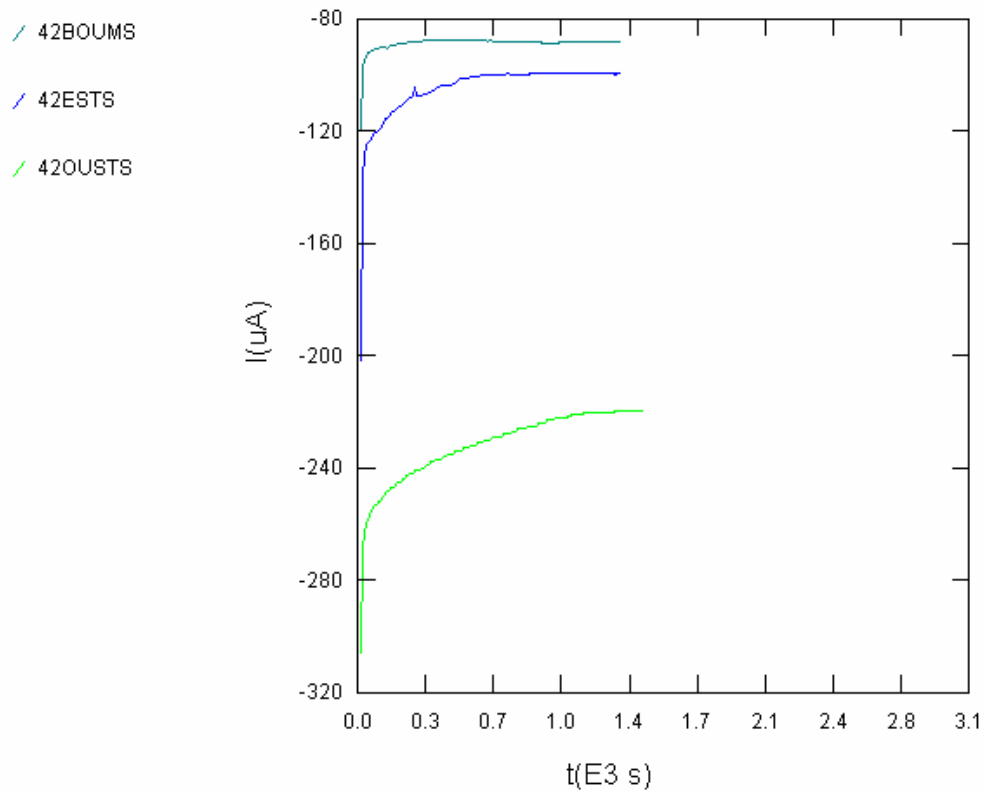


Figure (B.2.9): tracés de la densité de courant de protection en fonction du temps dans les trois eaux de mer stériles à 42°C .

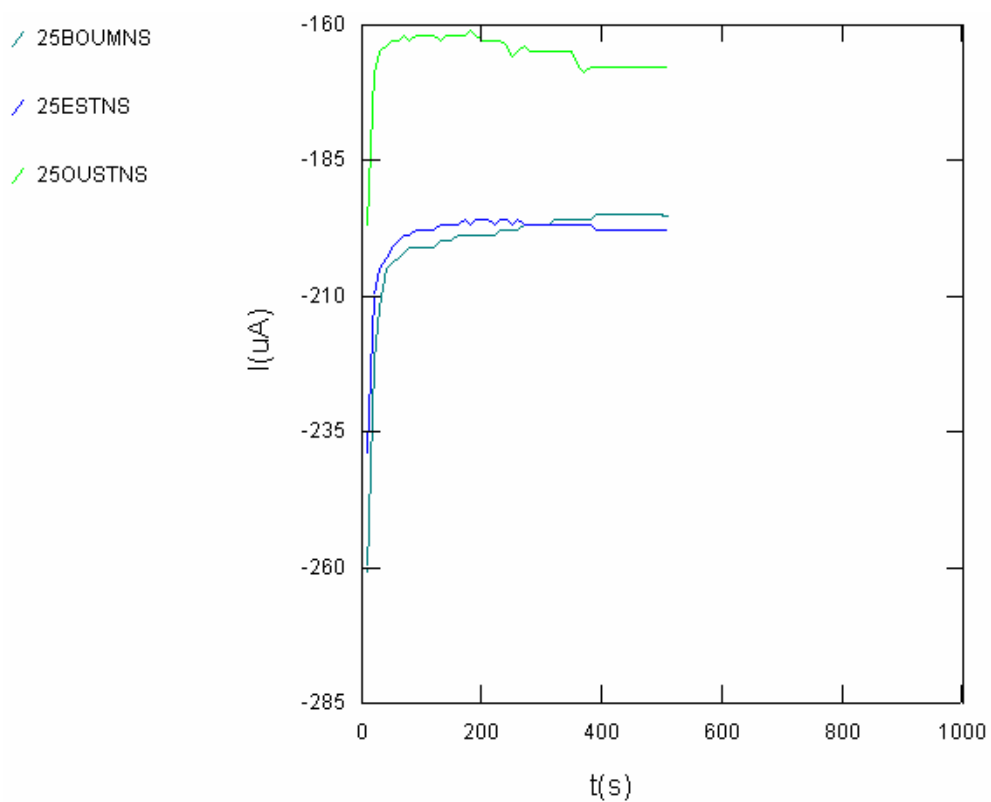


Figure (B.2.10): tracés de la densité de courant de protection en fonction du temps dans les trois eaux de mer non stériles à 25°C .

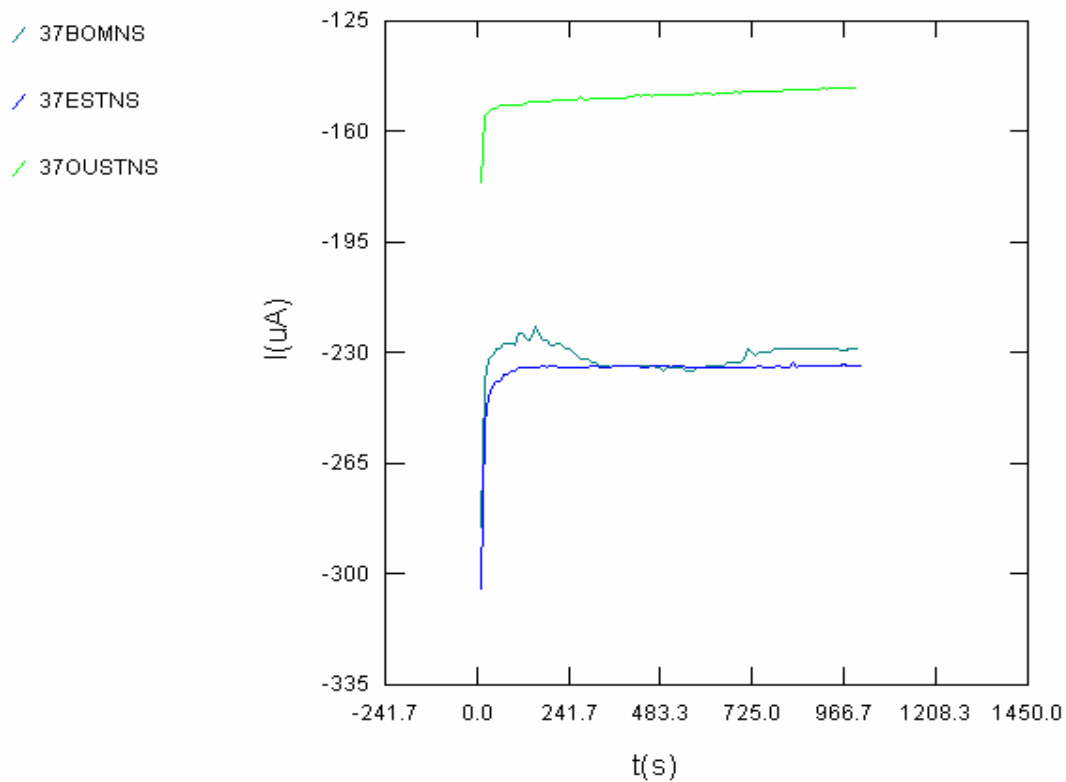


Figure (B.2.11) : tracés de la densité de courant de protection en fonction du temps dans les trois eaux de mer non stériles à 37°C.

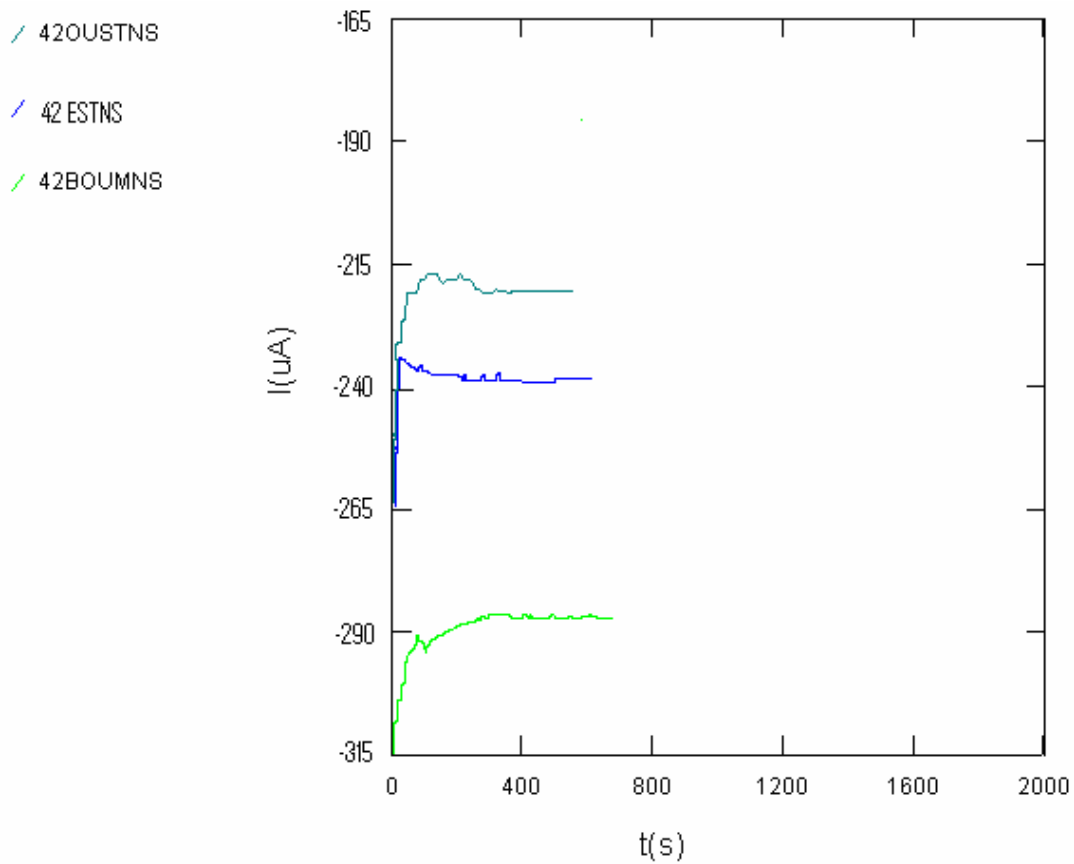


Figure (B.2.12): tracés de la densité de courant de protection en fonction du temps dans les trois eaux de mer non stériles à 42°C.

Annexe C

PARTIE MICROGRAPHIQUE

C.1. L'état de surface de l'acier dans différents milieux stériles set non stériles avec grossissement G : 1000 :

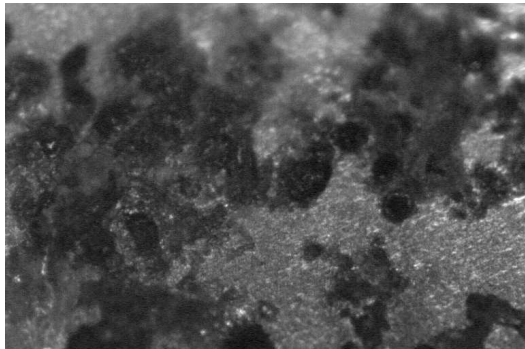


Figure (C.1.1) : Bejaia Est non stérile à 25°C, Couche d'oxyde.

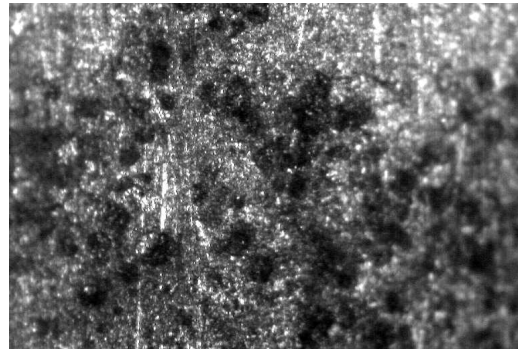


Figure (C.1.2) : Bejaia Est non stérile à 25°C, piqûres de corrosion.

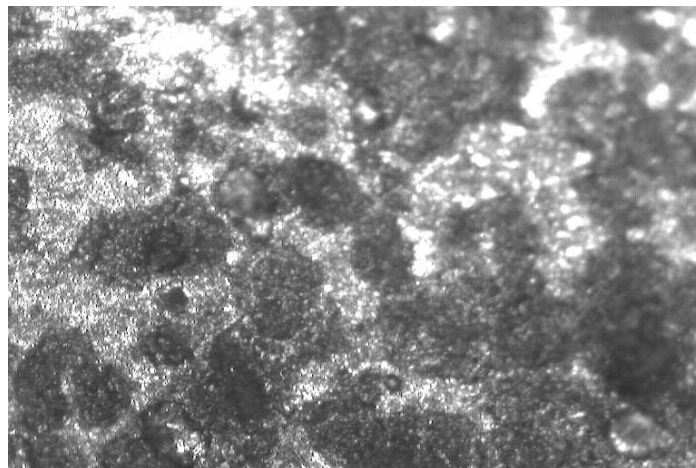


Figure (C.1.3) : Bejaia Est stérile à 37°C, piqûres de corrosion.

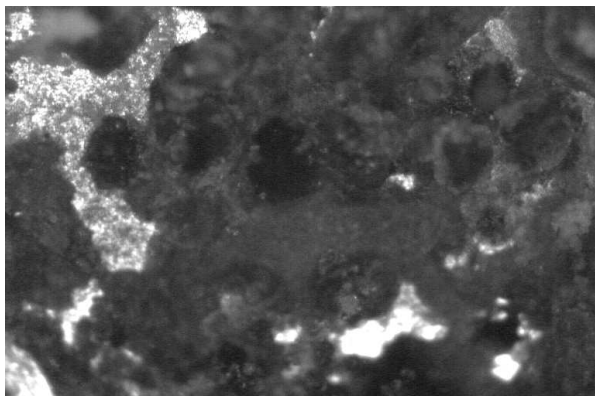


Figure (C.1.4) : Bejaia Est non stérile à 42°C, Couche d'oxyde.

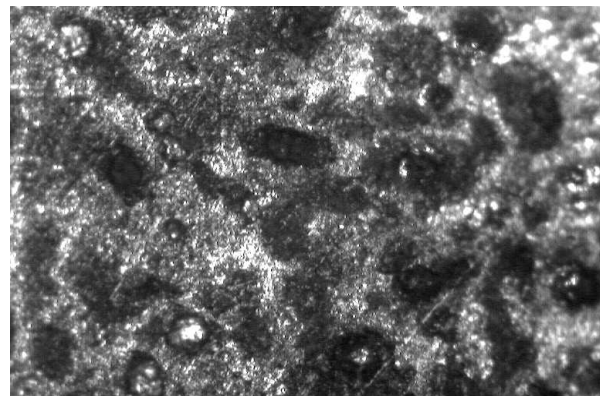


Figure (C.1.5) : Bejaia Est non stérile à 42°C, piqûres de corrosion.

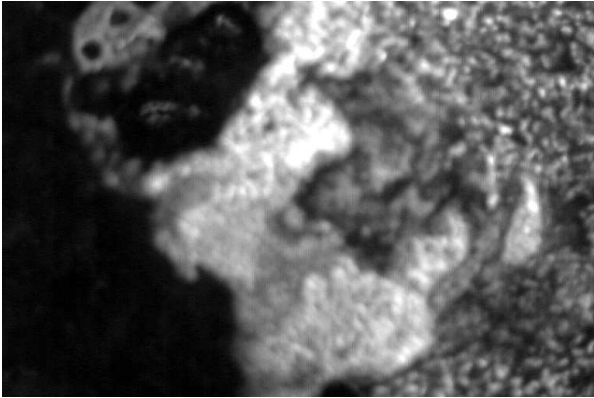


Figure (C.1.6) : Boumerdès non stérile à 25°C, couche d'oxyde.



Figure (C.1.7) Boumerdès non stérile à 25°C piqûres de corrosion.

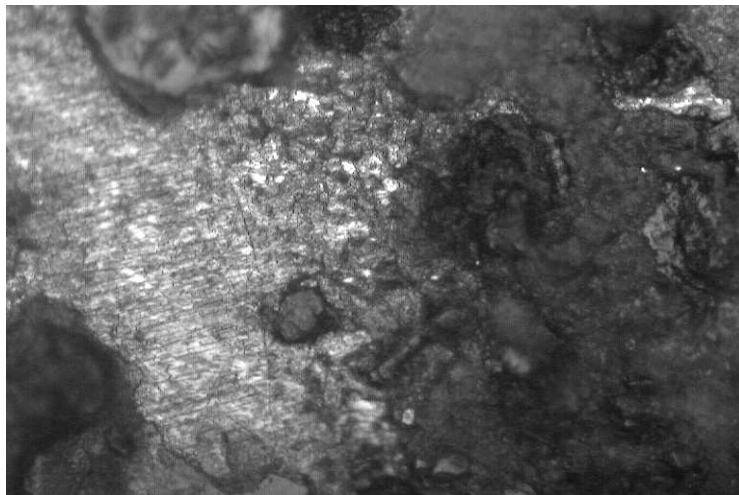


Figure (C.1.8) : Boumerdès non stérile à 37°C, couche d'oxyde.

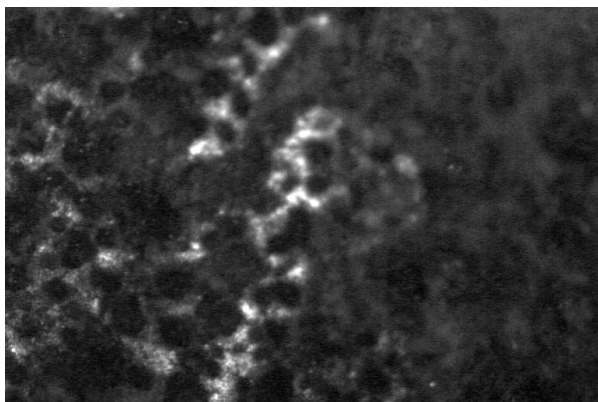


Figure (C.1.9) : Boumerdès non stérile à 42°C, Couche d'oxyde.

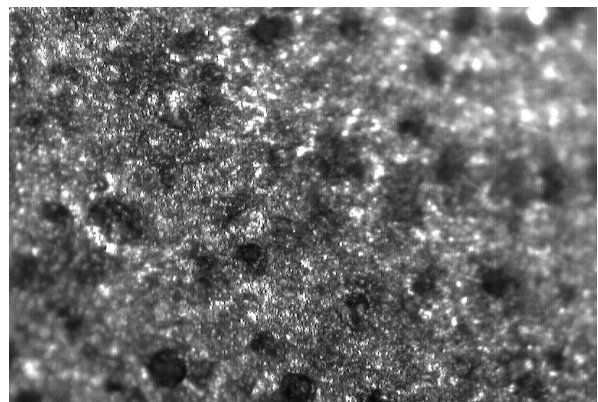


Figure (C.1.10) : Boumerdès non stérile à 42°C, piqûres de corrosion.

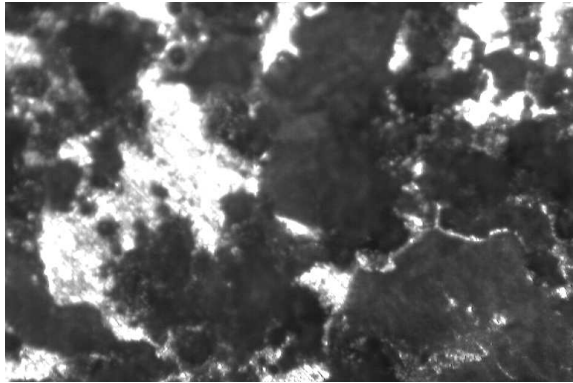


Figure (C.1.11) : Bejaia Ouest non stérile à 25°C, Couche d'oxyde.

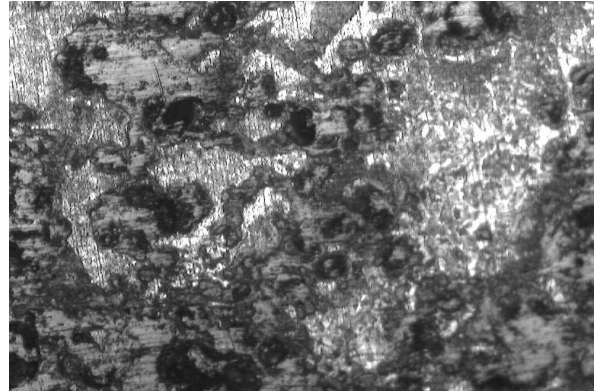


Figure (C.1.12) : Bejaia Ouest non stérile à 25°C, piqûres de corrosion.



Figure (C.1.13) : Bejaia Ouest non stérile à 37°C, couche d'oxyde.

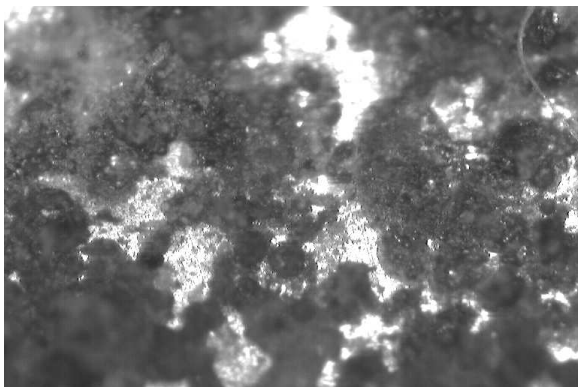


Figure (C.1.14) : Bejaia Ouest non stérile à 42°C, couche d'oxyde.

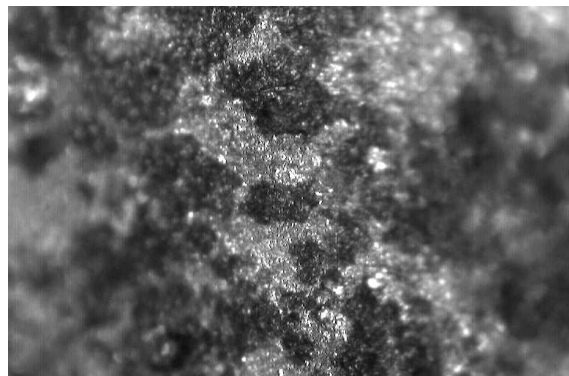


Figure (C.1.15) : Bejaia Ouest non stérile à 42°C, piqûres de corrosion.

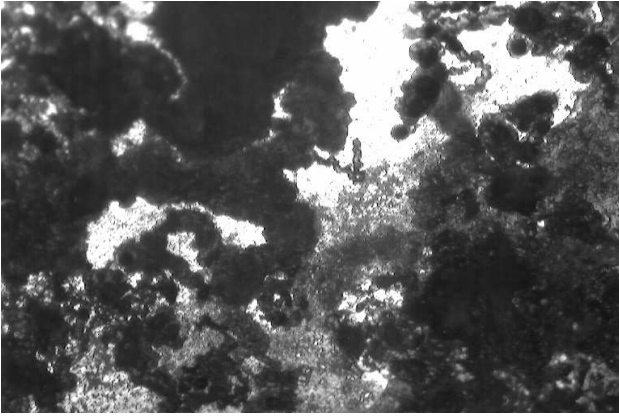


Figure (C.1.16) : Bejaia Est stérile à 25°C, couche d'oxyde.

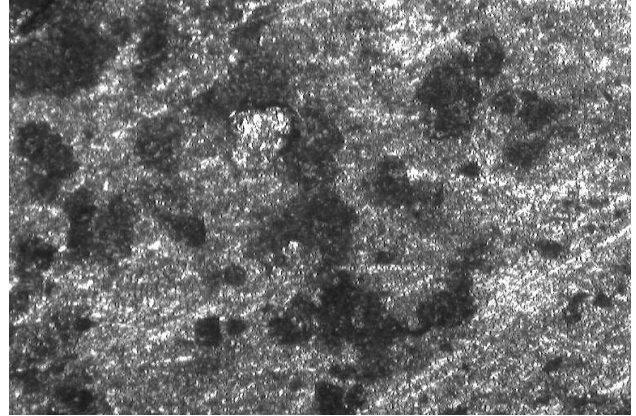


Figure (C.1.17) : Bejaia Est stérile à 25°C, piqûres de corrosion.

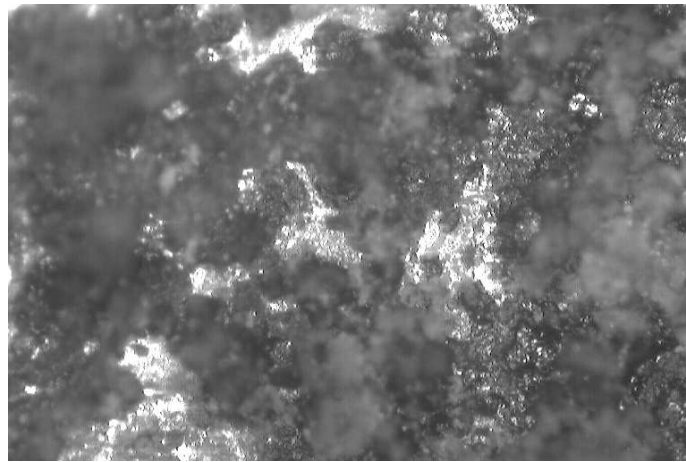


Figure (C.1.18) : Bejaia Est stérile à 37°C, couche d'oxyde.

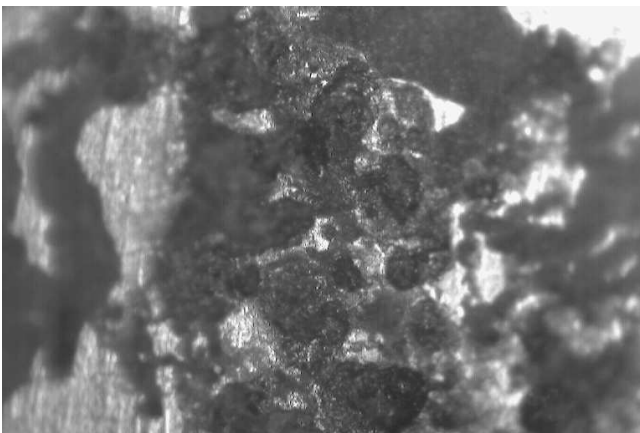


Figure (C.1.19) : Bejaia Est stérile à 42°C, Couche d'oxyde.

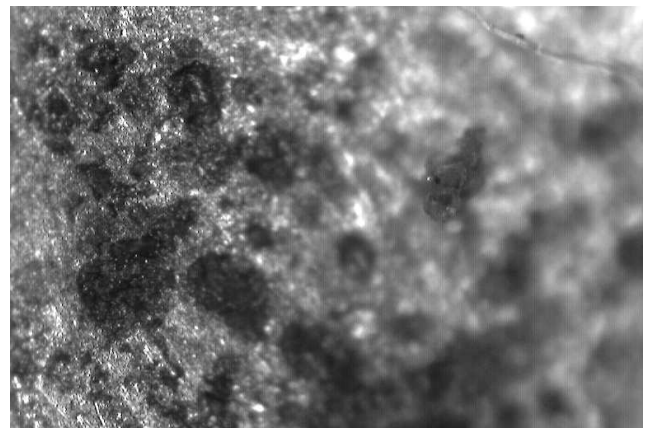


Figure (C.1.20) : Bejaia Est stérile à 42°C, piqûres de corrosion.

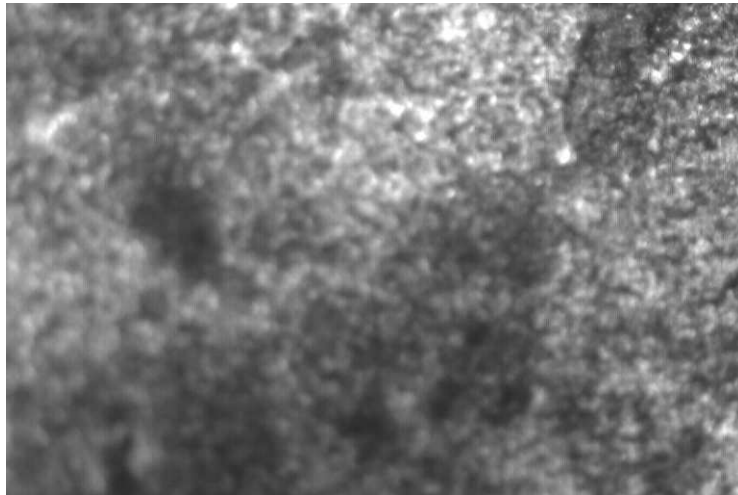


Figure (C.1.21) : Boumerdès stérile à 25°C, couche d'oxyde.

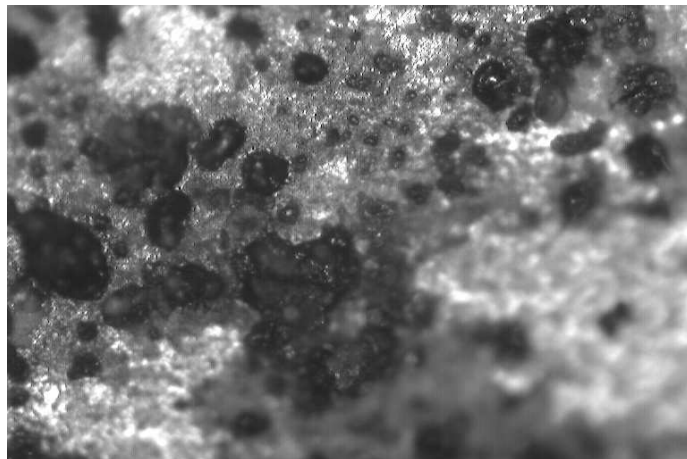


Figure (C.1.22) : Boumerdès stérile à 37°C, couche d'oxyde.

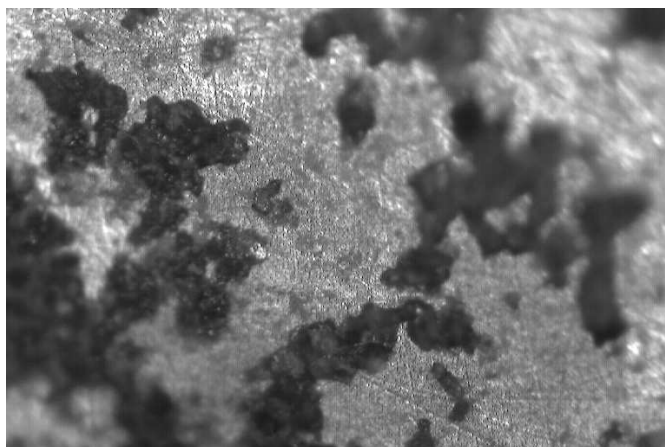


Figure (C.1.23) : Boumerdès stérile à 42°C, couche d'oxyde.

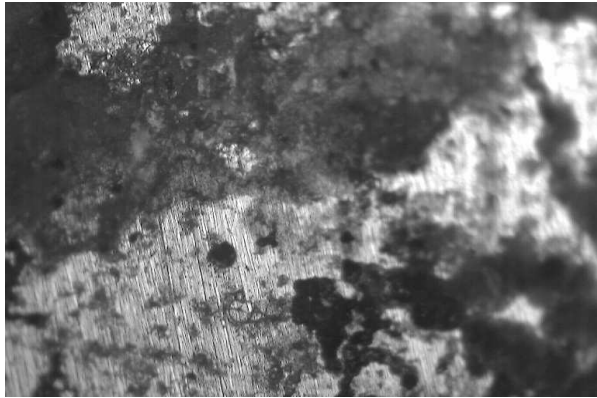


Figure (C.1.24) : Bejaia Ouest stérile à 25°C, couche d'oxyde.

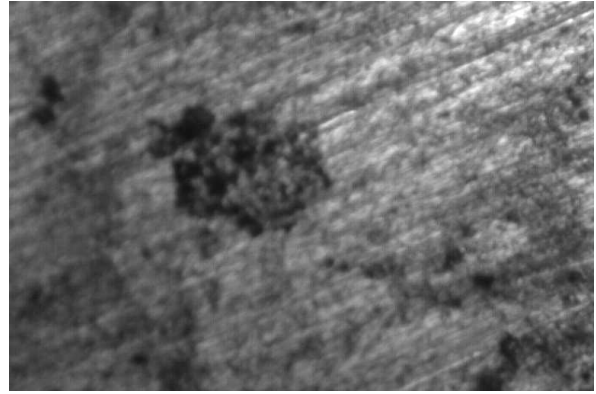


Figure (C.1.25) : Bejaia Ouest stérile à 25°C, piqûres de corrosion.

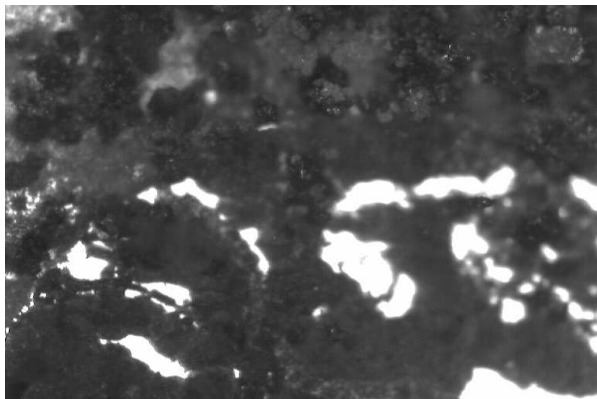


Figure (C.1.26) : Bejaia Ouest stérile à 37°C, couche d'oxyde.

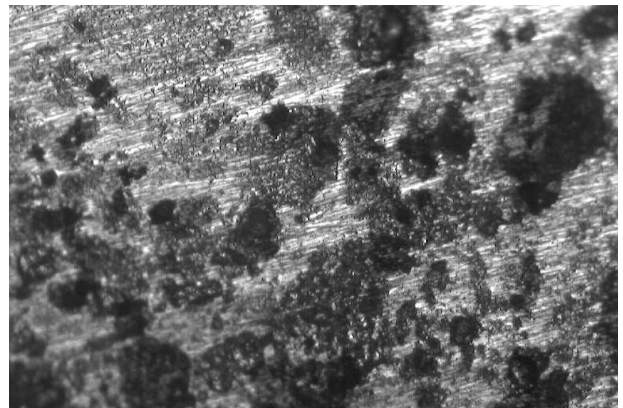


Figure (C.1.27) : Bejaia Ouest stérile à 37°C, piqûres de corrosion.

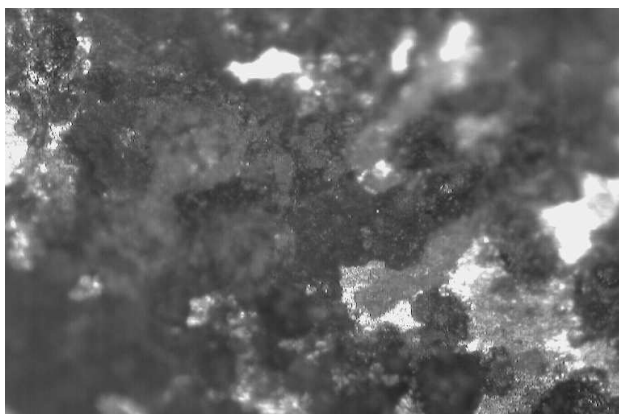


Figure (C.1.28) : Bejaia Ouest stérile à 42°C, couche d'oxyde.

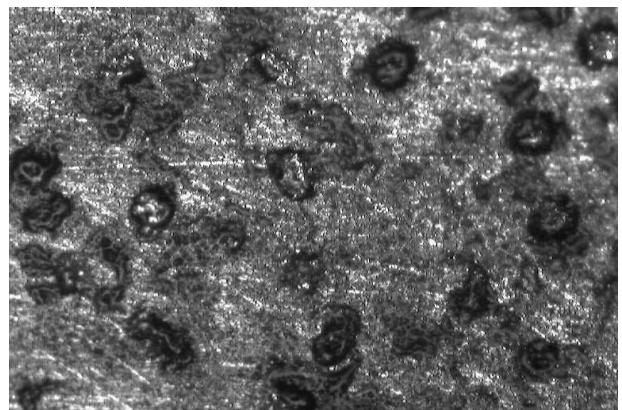


Figure (C.1.29) : Bejaia Ouest stérile à 42°C, piqûres de corrosion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **JEAN JACQUE.LAMOUREUX**, «Précis de corrosion », 2^{ème} édition, MASSON, p 21 paris 1980.
- [2] **JEAN.CREUS, RENÉ SOBOT, PHILIPPE.REFUT**, «Traité des matériaux», «Corrosion des métaux en milieu marin », technique de l'ingénieur, p 3, 2004.
- [3] **J.BÉNARD, A.MICHEL, J.PHILIBERT, ET J.TALBOT** «Métallurgie générale», 2^{ème} édition, MASSON, p 351, 360, 404, paris, 1984.
- [4] **JEAN.CHANTEREAU**, «Corrosion bactérienne ; Bactéries de corrosion », 2^{ème} édition, p 151, 1980.
- [5] **D.LANDOLT**, «Traité des matériaux », volume 12, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », presse polytechnique, CH – 1015, p 7, 24, 285, 442, Lausanne, 1993.
- [6] **C.FUVELLE**, «Introduction à la corrosion et protection », Centre technique des industries mécaniques, 1988.
- [7] **JEAN.COURNOT**, «Comment vaincre la corrosion métallique », 5^{ème} édition, EYROLLES, p 11, 29- 32, paris 1973.
- [8] **JEAN.PAUL BAÏLON, JEAN.MARIE DORLOT**, «Des matériaux », 3^{ème} édition, p 36, Ecole polytechnique Montréal (canada), 2000.
- [9] **J.BARALIS, G.MAEDER**, «Précis de métallurgie », 6^{ème} édition, NATHAN, p 48, paris 1987.
- [10] **ANDRÉ.ROSS, BERNARD.MILOT**, «Précis de métallurgie appliquée », DUNOD, p 255, paris 1982.
- [11] **H.DE LEIRIS**, «Métaux et alliages, Tome II (fers, aciers et fontes) », 6^{ème} édition, MASSON, paris 1971.
- [12] **C.DE WAAD, D.E.WILLIAMS**, «Corrosion », 1^{ère} edition, 1975.
- [13] **ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DU PETROLE ET DES MOTEURS, FORMATION INDUSTRIE**, «Corrosion industrielle - Contrôle et Prévention », C.R.D, 2000.
- [14] **G.BÉRANGER**, «Corrosion et protection des métaux », édition les Houches, 1981.
- [15] **RAINER.SCHMIDT**, «Traité des matériaux », volume 7, «Comportement des matériaux dans les milieux biologiques », 1^{ère} édition, p 10, 22-24, 100-112, Lausanne 1991.
- [16] **MAGOT.M**, «Introduction à la microbiologie des bactéries », Ecole thématique sur la Biodétérioration de matériaux, P 28-47, C.N.R.S, 1995.

Références bibliographiques

- [17] **PRESCOTT.HARLEY.KIEIN**, «Microbiologie », Edition de la communauté française de Belgique, 2^{ème} édition 1993.
- [18] **JEAN.PAUL.LARPENT**, «Microbiologie alimentaire ; technique de laboratoire », Lavoisier, paris 1984.
- [19] **J.F.BRISOU, F.A.DENIS**, «Hygiène de l'environnement maritime », MASSON, paris 1978.
- [20] **LC.LEMAITRE, N.PÉBÈRE, D.FESTY**, «Biodétérioration des matériaux », E.D.P, 1998.
- [21] **JEAN.PHILIBERT, ALAIN.VIGNESS, YVES.BRECHET, PIERRE.COMBRODE**, «Métallurgie du minerais au matériaux », MASSON, paris 1998.
- [22] **MBOUNOUGHAZ**, «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 », université de Laval, 1993.
- [23] **J.BESSON et J.GUITTON**, «Manipulation d'électrochimie, introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique», MASSON, paris 1972.
- [24] **ALBERT DESY, JULIEN.VIDTS**, «Métallurgie structurale, théorique et appliquée », 6^{ème} édition, DUNOD, paris 1962.pages 147-152.