

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE.
Ministère De l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
Faculté du Génie de la Construction.
Département De Génie Civil



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master 2
Option : Construction Métalliques

**Corrosion des structures
métalliques en milieu salin
-Etat de l'art -**

Diriger par :
M^{me}
Chahour.K

Présenter par:
M^{lle};
Amghar Roza
M^{lle};
Challal Kahina

PROMOTION 2016/2017

REMERCIEMENTS

Nos sincères remerciements à M^{me} chahour kahina, enseignante à L'université de tizi-ouzou, qui a bien voulu proposer et diriger ce travail, et surtout a son aide et sa contribution réelle qui ont permis de mener a terme ce mémoire .

Nos remerciements s'adressent aussi aux membres du jury pour nous voir fait l'honneur d'examiner ce modeste travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.

Nous remercions particulièrement nos famille pour leur soutien, leur amour, leur confiance en nous qui été une source de motivation.

Enfin, nous remercions nos amis pour leur soutien et leur encouragement.

Dédicaces

Tout d'abord on tient à remercier Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour arriver à ce stade afin de réaliser ce modeste travail, dédié à:

- Nos très chers parents qui nous ont soutenues et encouragées.
- Nos frères et Nos sœurs.
- A tous les enseignants (es) de L'université Mouloud Mammeri.
- A notre promotrice M^{me} Chahour.K
- A tous nos ami (es).

Liste des figures

- Fig I.1 : Les aciers au carbone d'usage général.
- Fig I.2 : Les aciers de traitements thermiques.
- Fig I.3 : Les aciers non alliés.
- Fig I.4 : Les aciers alliés.
- Fig I.5 : Les aciers à outils.
- Fig I.6 : Les aciers inoxydables.
- Fig I.7 : Traction directe d'une barre métallique.
- Fig I.8 : Diagramme de traction de l'acier.
- Fig I.9 : Flexion d'une poutre métallique.
- Fig I.10 : Compression d'une section métallique.
- Fig I.11 : Flambement d'un élément métallique.
- Fig I.12 : Cisaillement d'une section métallique.
- Fig I.13 : Torsion d'une barre métallique.
- Fig I.14 : l'éprouvette Charpy normalisée.
- Fig II.1 : Origine du sel de l'eau de mer
- Fig II.2 : Composition de l'eau de mer
- Fig II.3 : Principaux facteurs influençant la corrosion, liés au milieu, au matériau et à des conditions particulières.
- Fig III.1 : la corrosion uniforme
- Fig III.2 : la corrosion galvanique.
- Fig III.3 : la corrosion caverneuse
- Fig III.4 : la corrosion par piqûres
- Fig III.5 : la corrosion intergranulaire
- Fig III.6 : la corrosion sous-contrainte
- Fig III.7 : les structures avec pieux métalliques
- Fig III.8 : les structures avec palplanches
- Fig III.9 : Mécanismes de la corrosion en milieu marin
- Fig III.10: Corrosions dans les basses eaux

Liste des figures

Fig III.11: Corrosion des têtes de pieux dans la zone d'éclaboussure

Fig III.12: les biofilms sur des coques de navire

Fig III.13: schéma de la formation du biofilms sur une surface

FigIII.14: Représentation schématique des étapes de la formation d'un biofilm

Fig III.15 : Microscope Electronique à Balayage

Fig III.16 : Microscope Electronique à Transmission MET

Fig III.17 : schéma sur les Métabolisme des BSR

Fig III.18 : la composition de l'acier inoxydable

Fig III.19: la couche passive

Fig III.20 : le comportement de la couche passive

Fig III.21 : l'épaisseur de la couche passive d'un acier inoxydable

Fig III.22: la prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct

Fig III.23 : le contact entre matériaux différents

Fig III.24 : la sous contraintes

Fig III.25 : Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation (a)Formes incorrectes et (b) Formes correctes

Fig III.26: la passivation

Fig III.27 : la protection physique

Fig III.28 : la protection par une couche formée par réaction chimique

Fig III.29 : protection par métal

Fig III.30 : la protection par une anode artificielle

Fig III.31 : la protection cathodique.

Fig III.32 : la protection anodique.

Fig III.33 : : métal au contact d'un milieu agressif.

Fig III.34 : la protection par la galvanisation a chaud.

Fig III.35 : la protection par l'électro-zingage.

FigIII.36 : la protection par la cataphorèse.

Liste des figures

Fig III.37: la protection par la métallisation.

Fig IV.1 : Droites de Tafel (Coordonnées semi-logarithmiques)

Fig IV.2 : courbe de l'équation de Butler-Volmer

Fig IV.3 : Photographie du montage à eau de mer en système dynamique dans les enceintes.

Fig IV.4 : Photographie de la cellule électrochimique en verre.

Fig IV.5 : Photographie du montage statique dit à « eau de mer en système statique »

Fig IV.6 : Images observées à l'aide du MEBE de chaque métal avant immersion : a) acier inoxydable 254 SMO brute, b) acier inoxydable 254 SMO poli, c) acier inoxydable 254 SMO grenailé, d) cuivre pur.

Fig IV.7 : Photographies du montage a) avant immersion, b) en immersion.

Fig IV.8 : Localisation des différents sites de prélèvements pour le screening ; a) carte de la Guyane.

Fig IV.9 : Graphe du potentiel d'abandon en fonction de la distance d en km séparant chaque site de prélèvement du front de mer.

Fig IV.10 : Suivi de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps pour l'acier inoxydable 254SMO brut immergé dans les 5 différents milieux.

Fig IV.11: Evolution du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO brut en eau du Mahury (a) et en eau du Larivot (b).

Fig IV.12 : Observation du biofilm au MEBE, sur l'acier inoxydable 254 SMO brut immergé dans les 2 milieux étudiés avec Lsté30 et Msté30 (acier après 30 jours d'immersion pour le Larivot et le Mahury stérile respectivement), Lns30 et Mns30 (acier après 30 jours d'immersion dans le Larivot et le Mahury non stérile respectivement).

Fig IV.13 : a) Variation moyenne de la température – b) pluviométrie moyenne en Guyane Française (données Météo-France).

Fig IV.14 : Variation du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO brut en fonction des saisons .

Fig IV.15 : Evolution du potentiel d'abandon en fonction de l'éclairement pour l'acier 254SMO brut immergé dans les deux eaux de mer (Mahury et Larivot).

Fig IV.16 : Suivi du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO brut en fonction des dates de prélèvement.

Fig IV.17 : Observations de la surface d'échantillon d'acier a) à marée montante et b) à marée descendante après 2 semaines d'immersion dans l'eau du Mahury .

Liste des figures

Fig IV.18 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO brut en fonction du volume et du montage expérimental.

Fig IV.19 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO en fonction du temps dans les différents milieux d'immersion.

Fig IV.20 : Image prise au MEB montrant des cristaux hexagonaux de RV (SO_4^{2-}) au sein de la strate externe de la couche de rouille d'un acier après 25 ans en milieu marin. [Raman]

Fig IV.21 : Corrosion dans des conditions anaérobies provoquées par des bactéries du genre *Desulfovibrio* .

Fig IV.22 : bactéries sulfato – réductrices.

Fig IV.23 : Béchers immergés dans le thermostat .

Fig IV.24 : Etat des solutions après 24h.

Fig IV.25 : Etat de la pièce après 24h .

Fig IV.26 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations du phosphate de sodium dans les deux milieux. .

Fig IV.27 : Evolution du pH en fonction des concentrations du Phosphate de Sodium a) pour le milieu 1, b) pour le milieu 2.

Liste des tableaux

Tableau II.1 : principaux constituant de l'eau de mer.

Tableau IV.1 : Composition chimique en pourcentage de masse des électrodes de travail.

Tableau IV.2 : Localisation et valeurs de pH pour chaque eau de mer non stérile.

Tableau IV. 3 : Moyennes et écarts types sur les valeurs de potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO en fonction du montage à 30 jours.

Tableau IV.4 : Valeurs du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO en fonction du temps dans les différents milieux d'immersion.

Tableau.VI. 5 : Composition de l'acier testé

Tableau VI. 6 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des concentrations en inhibiteur

Tableau VI. 7 : Evolution du pH en fonction des concentrations du phosphate de sodium dans les deux milieux d'étude.

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : généralités sur le comportement mécanique de l'acier

Introduction	3
I.1. Définition des aciers	3
I.2. Classification des aciers	3
I.2.1. Les aciers au carbone d'usage général	3
I.2.2. Les aciers de traitement thermique.....	4
I.2.3. Les aciers à outils	5
I.2.4. Les aciers inoxydables	6
I.3 .Le comportement mécanique de l'acier	7
I.3.1. La traction	7
I.3.2. La flexion	8
I.3.3. La compression	9
I.3.4. Le flambement.....	10
I.3.5. Le cisaillement	10
I.3.6. La torsion.....	11
I.3.7. La fatigue.....	11
I.3.8. La résistance a la « rupture fragile	11
I.3.9. Les variations de température	12
Conclusion	12

Chapitre II : L'environnement marin

Introduction	13
II.1. Définition de l'eau de mer	13
II.2. Origine du sel de l'eau de mer	14
II.3. La composition chimique de l'eau de mer	15
II.4. L'influence de l'eau de mer sur la corrosion	16
Conclusion	16

Chapitre III: la corrosion des structures métalliques en mer

Introduction	17
III.1. Pathologies des structures métalliques en mer	17
III.1.1. Définition de la corrosion	17
III.1.1.1. Terminologie de la corrosion.....	18

Sommaire

III.1.2. Les types de corrosion	19
III.1.2.1. La corrosion uniforme	19
III.1.2.2. La corrosion galvanique	19
III.1.2.3. La corrosion cavernueuse	20
III.1.2.4. La corrosion par piqûres	20
III.1.2.5. La corrosion inétragranulaire	21
III.1.2.6. La corrosion sous-contrainte	21
III.1.3. Les facteurs influant sur la corrosion	22
III.1.3.1. Les facteurs liés au milieu	22
a). Influence de l'oxygène	22
b). Influence de pH	22
c). La salinité	22
III.1.3.1.4. La température	22
III.1.3.2. Les facteurs métallurgiques	23
III.1.4. Les types des structures métalliques en milieu marin	23
III.1.4.1. La constitution des structures métalliques	23
a). Les structures avec pieux métalliques	23
b). Les structures avec palplanches	24
III.1.5. Mécanisme de la corrosion en milieu marin	24
III.1.5.1. Zone atmosphérique	24
III.1.5.2. Zone d'embruns	25
III.1.5.3. Zone de marnage	25
III.1.5.4. Zone des plus basses eaux	25
III.1.5.5. Zone de transition partie immergée/enterrée	25
III.1.5.6. Zone de consolidation d'une structure métallique	26
III.1.6. Les différentes dégradations constatées	27
III.1.6.1. Corrosion dans les basses eaux	27
III.1.6.2. Corrosion des têtes des pieux	28
III.1.6.3. Corrosion des liaisons tirants-palplanches	28
III.2. Le comportement électrochimique dans le milieu salin	29
III.2.1. Biofilm en environnement marin	29
III.2.1.1. Définition des biofilms	29
III.2.1.2. Les étapes de formation du biofilm	30
III.2.1.3. Propriétés physico-chimiques du biofilm	32
a). Morphologie du biofilm	32
b). Composition du biofilm	33
III.2.2. La couche passive en milieu marin	34
III.2.2.1. Définition de la couche passive	36
III.2.2.2. Composition de la couche passive	37
III.2.2.3. Épaisseur de la couche passive	37
III.3. Les Méthodes de prévention et les techniques de protection	38
III.3.1. Les techniques de préventions contre la corrosion	38
III.3.1.1. Prévention Par le choix de matériaux	38
III.3.1.2. Prévention par la géométrie des pièces	38

Sommaire

a).Corrosion en zone humide	38
b).Contact entre matériaux différents	39
c).Sous contraintes	39
d).L'écoulementdes fluides	40
III.3.2.Les différents types de protection.....	40
III.3.2.1.Passivation	40
III.3.2.2.Traitement de surface	41
a).Protection physique	41
b).Protection par une couche formée par réaction chimique	42
c).Protection par un métal.....	43
III.3.2.3.Protection par une anode artificielle.....	43
III.3.2.4.Protection électrochimique	44
a).Protection cathodique	44
b).Protection anodique.....	45
III.3.2.5.Protection par modification du milieu	46
✓ Protection par les inhibiteurs de corrosion.....	46
a).les inhibiteurs anodiques	47
b).les inhibiteurs cathodiques	47
c).les inhibiteurs mixtes	47
III.3.3.Les différentes méthodes de protection de l'acier	48
III.3.3.1.La galvanisation a chaud (méthode utilisée par Metlaco	48
III.3.3.2.L'électro-zingage.....	49
III.3.3.3.La cataphorèse	50
III.3.3.4.La métallisation	51
Conclusion.....	52

Chapitre VI: travaux expérimentaux réalisés autour des structures métalliques en milieu agressif

Introduction	53
VI.1.Les Différentes méthodes d'étude de corrosion.....	53
VI.1.1.Méthode électrochimique	53
a).Loi De Tafel	53
b).Equation de Butler-Volmer	54
VI.1.2.Méthode par perte de masse	55
VI.2.Les différentes expériences réalisées.....	55
VI.2.1.Travaux de JoselineNtienoue	55
VI.2.1.1.Montage dynamique	55
VI.2.1.2.Montage statique	56
VI.2.1.3.Matériaux.....	57
a).Echantillons de laboratoire	57
b).Echantillons pour les mesures in-situ.....	59
VI.2.1.4.Etude préliminaire	60
a).Influence du milieu d'immersion	63
b).Influence des saisons	64
c).Influence de la lumière	66
d).Influence de la date de prélèvement en fonction de la marée	68

Sommaire

e).Influence du montage expérimental et du volume	69
f).Influence de composition chimique de milieu	70
g).Remarques d'ordre général sur l'étude préliminaire.....	71
VI.2.2. Travaux d'organisation des produits de corrosion dans le cas d'aciers faiblement alliés immergés en eau de mer naturelle	73
VI.2.3.Travaux réalisés selon la méthode par perte de masse L. Sail1, F. Ghomari1, A. Bezzar1, A.Khelidj4	76
VI.2.3.1.méthode par mesure de perte de masse	76
VI.2.3.2.Conditions expérimentales	76
✓ .Milieux d'étude.....	76
✓ .Choix du matériau	77
✓ .Matériel Nécessaire.....	77
✓ .Procédure expérimentale.....	78
✓ .Résultats et Discussions.....	79
a).Vitesses de Corrosion	79
b). Ph.....	80
c).Interprétation des résultats.....	82
Conclusion	83
Conclusion générale	84

Références bibliographiques V

Introduction

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique dans le but de représenter les différentes classifications de l'acier, ainsi que son comportement mécanique qui est cité dans ce premier chapitre.

1. Définition des aciers :

Les aciers sont essentiellement des alliages de fer et de carbone, qui contiennent en outre certains autres éléments introduits en faibles quantités au moment de leur élaboration (dans les aciers alliés, on introduit par exemple des éléments d'alliage dans le but de modifier les propriétés des aciers de base).

Dans tous les cas, la teneur en carbone des aciers est inférieure à 2%. En fonction du nombre d'éléments d'alliage ajoutés au fer et de leur teneur, les aciers présentent un très grand nombre de nuances différentes.

Les principaux secteurs d'utilisation de l'acier sont:

Les bâtiments (44%), la construction des machines et appareillages (22%), l'automobile (19%) et les emballages (4%).

En Algérie, la demande interne en produits sidérurgiques est en croissance constante alors que la production locale basée essentiellement sur le complexe sidérurgique d'Annaba géré depuis 2001 par Arcelor Mittal Steeles est passée de 700000 tonnes en 2003 à 1,2 millions de tonnes en 2007. La production n'est que de 147 tonnes par agent et par an; soit 70% de moins qu'en Europe qui est de 500 tonnes/an. En 2007, La consommation de l'acier en Algérie aurait atteint 4,46 millions de tonnes de produits finis, selon des statistiques douanières.

2. Classification des aciers :

On peut classer les aciers selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'utilisation. C'est cette dernière classification qui nous permet de considérer les quatre familles suivantes.[01]

2.1. Les aciers au carbone d'usage général :

Les aciers au carbone d'usage général, utilisés tels quels, sans traitement ultérieur, constituent environ 85% de la production des aciers. Ce sont des matériaux produits en très grande quantité et dont le prix est relativement bas. Outre le carbone, ces aciers contiennent des éléments d'addition (manganèse, silicium...) et des impuretés (soufre et phosphore) dont la présence découle de leur mode d'élaboration, voir figure. I.1



Fig .I.1: Les aciers au carbone d'usage général

2.2. Les aciers de traitement thermiques :

Les aciers alliés ou non alliés de traitements thermiques sont définis en fonction de leur composition voir figure I.2. La composition chimique de ces aciers permet de déterminer les traitements qu'on peut leur appliquer en fonction des propriétés recherchées.



Fig I.2: Les aciers de traitements thermiques

a) Aciers non alliés:

Ces aciers sont, en fait, intermédiaires entre les aciers d'usage général de type A et les aciers fins de type XC ; on peut leur faire subir un traitement thermique mais les caractéristiques mécaniques obtenues peuvent être assez variables d'un lot à l'autre et même à l'intérieur d'un même lot, figure I.3



Fig I.3: les aciers non alliés

b) Aciers alliés:

On distingue deux grandes catégories d'aciers alliés:

-Aciers faiblement alliés: Ce sont des aciers dans lesquels aucun élément d'addition n'atteint la teneur de 5%.

-Aciers fortement alliés: Dans ces aciers, au moins un élément d'addition atteint la teneur supérieure ou égale à 5%, figure I.4.

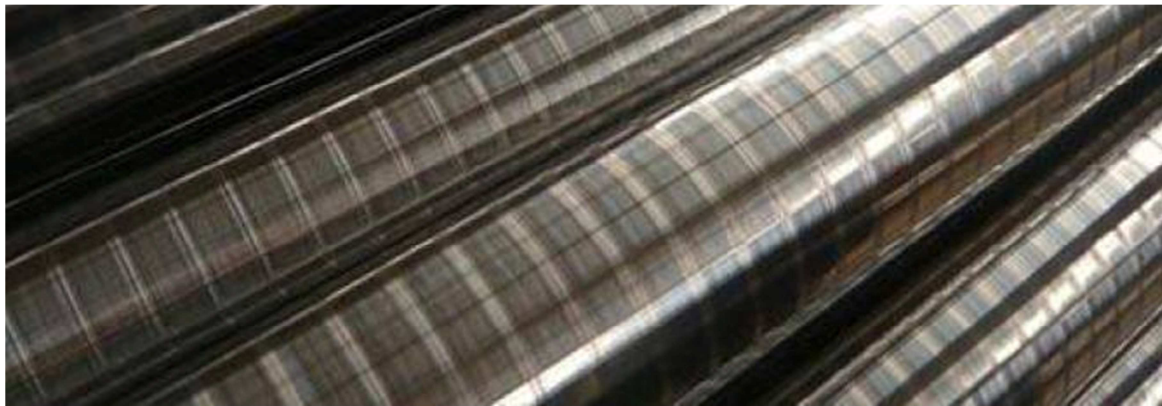


Fig I.4: les aciers alliés

2.3. Aciers à outils :

Sont des aciers utilisés pour la fabrication d'outils mécaniques tels que les mèches, outils de coupe, cisailles, marteaux, burins...etc. Les caractéristiques d'utilisation des aciers à outils sont semblables à celles des aciers alliés, mais elles exigent l'amélioration on d'un certain nombre de propriétés: la dureté, la trempabilité; la tenue à chaud, la ténacité et la résistance aux chocs thermiques, figure I.5.



Fig I.5: aciers à outils

2.4. Aciers inoxydables :

Les aciers inoxydables comprennent un ensemble de familles d'alliages à base de fer dont la principale propriété est la résistance à la corrosion généralisée voir la figure I.6 .Toute fois, bien qu'on les qualifie d'inoxidables, ces aciers ne sont pas dans tous les cas totalement exempts d'une possibilité de corrosion. Le chrome est l'élément essentiel qui, à des teneurs supérieures à environ 12%, rend l'acier inoxydable en favorisant, en milieu oxydant, la formation d'un film passif à sa surface.



Fig I.6: aciers inoxydables

3. Le comportement mécanique de l'acier :

Toute structure subit des sollicitations ou actions extérieures qui provoquent des déformations, mais aussi des efforts internes, à savoir les contraintes. Les contraintes sont principalement de six natures différentes [02] :

- la traction ;
- la flexion ;
- la compression ;
- le flambement ;
- le cisaillement ;
- la torsion.

Il reste par ailleurs d'autres phénomènes mécaniques ou efforts extérieurs à prendre en compte :

- la résistance à la « rupture fragile » (résilience);
- la fatigue.

Enfin, certaines sollicitations particulières sont à prendre en compte :

- les variations de température ;
- les sollicitations dynamiques.

3.1. La traction :

Une poutre droite est sollicitée en traction chaque fois que les actions aux extrémités (A et B) se réduisent à deux forces égales et opposées de direction, la ligne moyenne (Lm), figure I.7

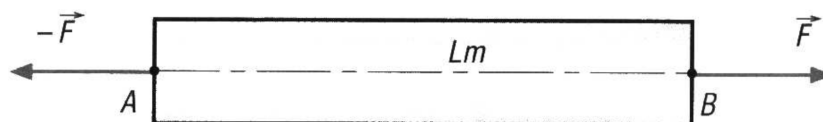


Fig I.7: traction directe d'une barre métallique

Les différentes phases du phénomène de traction sont citées comme suit et représentés dans le diagramme ci-dessous, voir figure I.8.

- Phase élastique

Une barre soumise à une traction suivant sa section, une barre en acier s'allonge uniformément jusqu'à une certaine limite, appelée limite d'élasticité. Il y a réversibilité du phénomène : si la charge est supprimée, la barre d'acier reprend sa dimension initiale (loi de Hooke). C'est la phase dite «élastique » (phases I et II sur le diagramme).

Chapitre I : Généralités sur le comportement mécanique de l'acier

- Phase plastique :

Au-delà de la limite d'élasticité, l'allongement de la barre augmente même si la charge évolue peu, puis passe par une phase de déformation plastique où une partie de l'allongement demeure permanent si la charge diminue. Ce phénomène est appelé écrouissage. L'allongement demeure permanent (phases III et IV).

- Phase de rupture :

Après une phase d'allongement, la charge diminue car la section d'acier diminue. Ce phénomène est appelé « striction » Il y a alors rupture de la barre, la déformation totale est appelée « Allongement à la rupture » (phase V).

- Dans une construction, les pièces de charpente sont conçues et calculées pour rester la plupart du temps dans le domaine élastique. La limite d'élasticité pour un acier ordinaire est de 235 Mpa (235 N/mm²) ou de 355 Mpa. Pour un acier à haute limite d'élasticité, cette valeur peut s'élever à 460 Mpa, voire 690 Mpa (aciers thermomécaniques).

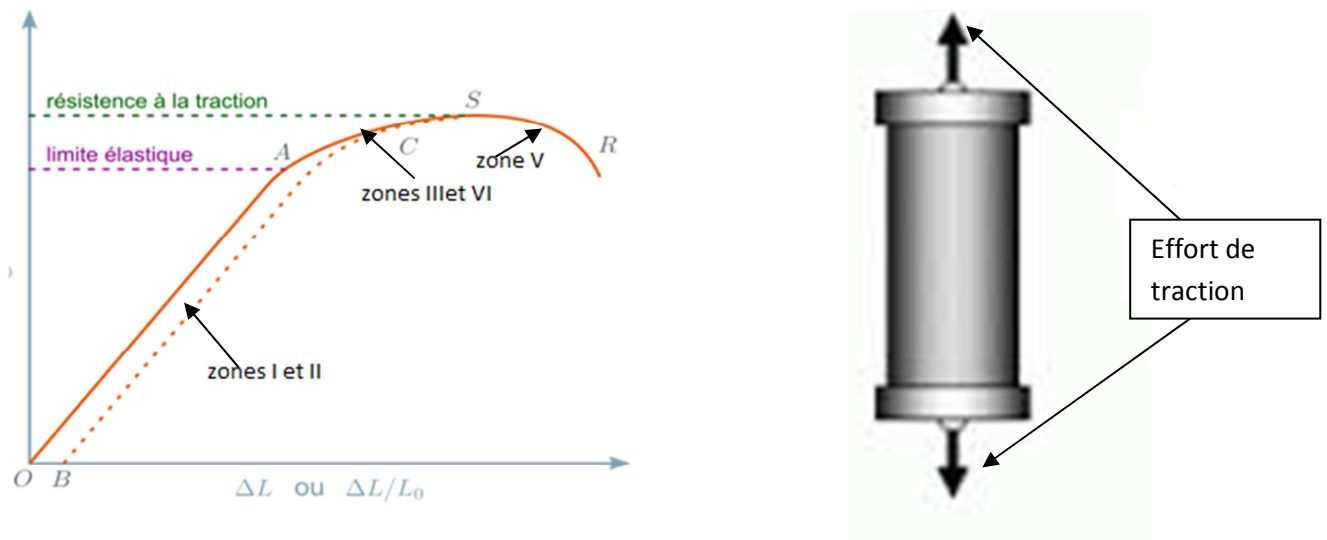


Fig I.8: diagramme de traction de l'acier

3.2. La flexion :

Considérons une poutre horizontale appuyée à ses deux extrémités et supportant un poids placé au milieu de sa portée. La force extérieure F exercée sur la poutre par la charge qu'elle supporte est perpendiculaire à son axe longitudinal. Elle génère ce qu'on appelle une flexion ou un moment fléchissant elle est représentée sur la figure I.9 suivante.

La poutre se déforme pour produire une réaction qui équilibre le système. Contrairement à la traction où la section du matériau est soumise à une contrainte uniforme, la flexion exerce de part et d'autre de la fibre neutre des contraintes variables et de signes opposés. La face

Chapitre I : Généralités sur le comportement mécanique de l'acier

supérieure de la poutre se raccourcit sous un phénomène de compression et la face inférieure s'allonge sous un phénomène inverse de traction.

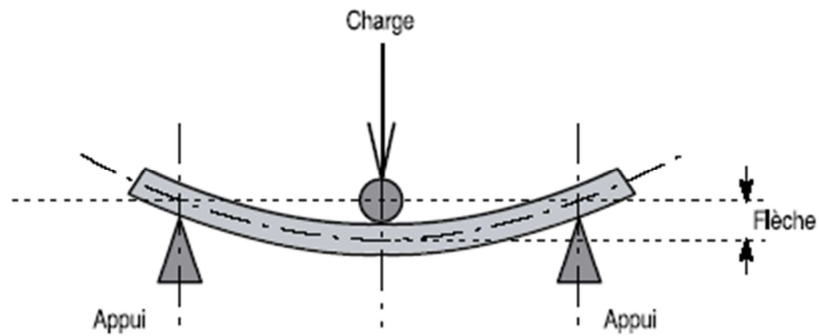


Fig I.9: flexion d'une poutre métallique

3.3. Compression :

Une pièce est soumise à une compression simple quand l'ensemble des éléments agissant sur elle se réduit à un effort normal de compression appliquée au centre de gravité de la section droite, voir figure I.10.

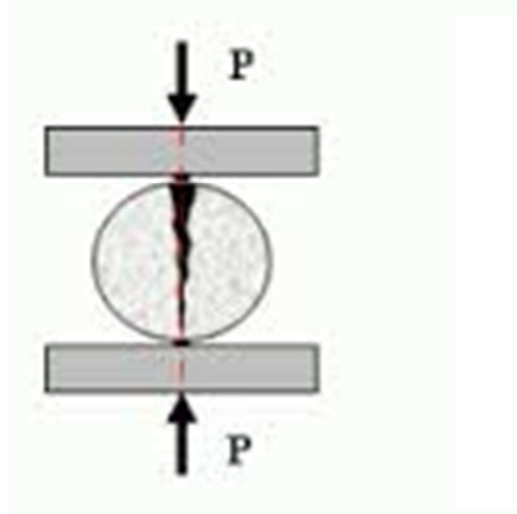
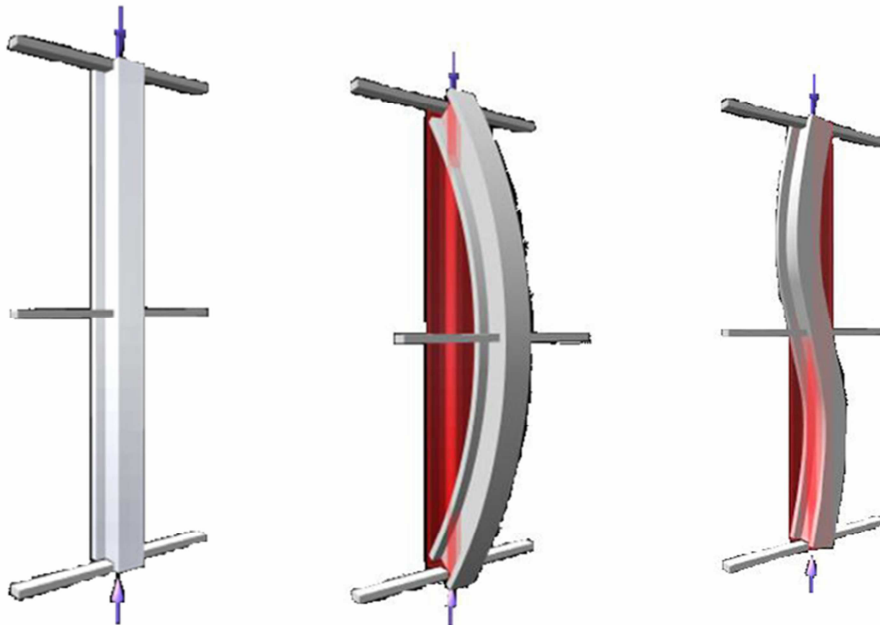


Fig I.10: compression d'une section métallique

3.4. Flambement :

Le flambement est un phénomène physique relevant des principes de la résistance des matériaux, voir figure I.11 suivante.

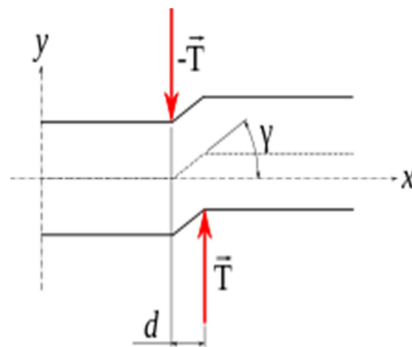
Lorsqu'une structure est comprimée dans le sens de la longueur, elle a tendance à fléchir perpendiculairement à l'axe de la force appliquée, en raison d'un phénomène d'instabilité élastique. Plus la structure (une poutre, par exemple) est longue et étroite, plus elle se plie facilement, mais d'autres facteurs interviennent comme le système d'attache de la structure au niveau des points de compression.



. Fig I.11: flambement d'un élément métallique

3.5. Cisaillement :

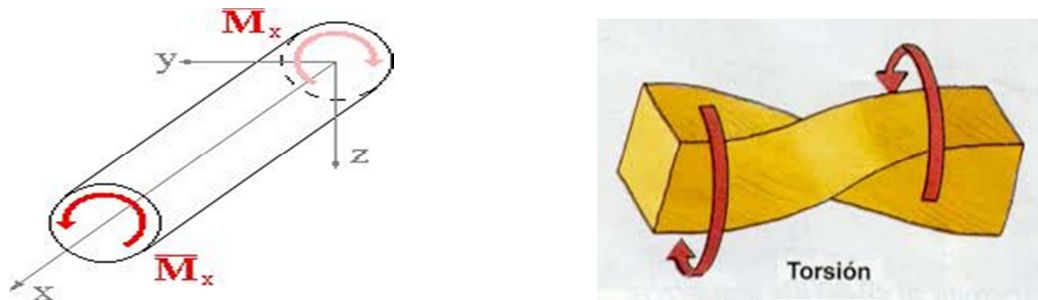
Une poutre est soumise au cisaillement si le torseur des forces extérieures est réductible au centre de gravité de la section à un effort, dans le plan de la section droite tel que le torseur des forces extérieures, la figure I.12.



. Fig I.12: Cisaillement d'une section métallique

3.6. Torsion :

Une poutre est sollicitée à la torsion simple si elle est soumise à deux couples de moments opposés portés par la ligne moyenne. La poutre est supposée à section circulaire constante et de poids négligé, la figure I.13.



. Fig I.13: torsion d'une barre métallique

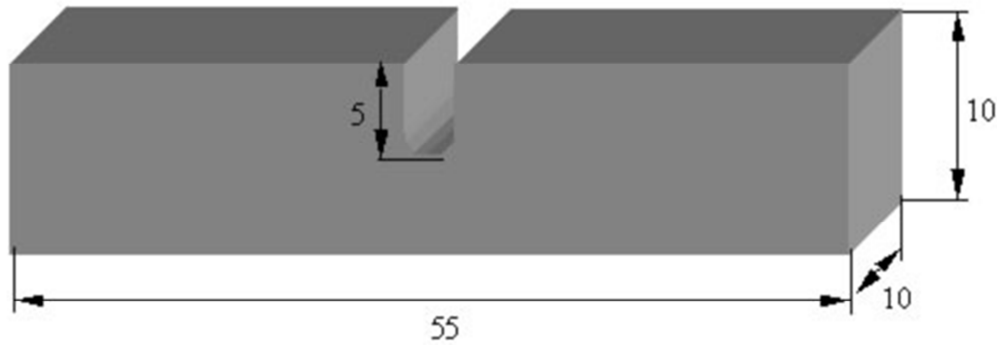
3.7. La fatigue :

On peut définir cet effet comme la rupture d'un élément de l'ouvrage sous des efforts répétés et variables engendrant des contraintes égales ou inférieures à celles prises comme valeurs admissibles dans le projet. Les symptômes sont de petites stries perpendiculaires à la direction des contraintes et représentant un grave danger, du fait, surtout, que les fractures qui en résultent risquent d'être très difficile à déceler. Si les fissures de fatigue ne sont pas décelées, elles peuvent provoquer l'effondrement de l'ouvrage sans aucun signe précurseur .[03]

3.8. La résistance à la « rupture fragile » :

L'appréciation de la résistance de l'acier au choc se fait par un essai conventionnel dit « de flexion par choc sur éprouvette bi-appuyée », que l'on appelle essai « de résilience ». Plus le niveau d'énergie nécessaire pour rompre l'éprouvette est important, plus l'acier est résistant. Officiellement le terme de résilience est réservé à l'énergie de rupture obtenue avec une éprouvette . Actuellement, cette notion et cette notation sont complètement abandonnées au profit de la notion d'énergie de rupture, une manière abrégée de désigner l'énergie absorbée par la rupture en flexion par choc sur éprouvette Charpy, voir figure I.14.

La définition de l'essai Charpy, encore communément appelé l'« essai de résilience », a eu 100 ans en 2001. Dès l'origine, il s'agissait de caractériser le comportement des métaux dans un essai de flexion par choc sur barreaux entaillés.



. Fig I.14 : l'éprouvette Charpy normalisée [04]

L'énergie augmente quand la température augmente. Le phénomène dit de « rupture fragile » est susceptible de se produire lorsqu'il y a un défaut, une fissure, ce qui arrive plus fréquemment quand le produit est d'une épaisseur supérieure à 10 mm. Il peut aussi apparaître lorsque la température s'abaisse, exception faite des aciers inoxydables.

Afin de réduire ce risque, il faut évidemment utiliser des aciers conformes aux normes. Mais il faut aussi pour les détails constructifs assurer un changement progressif des épaisseurs, meuler les pieds de cordon de soudure, en bref, assurer une meilleure circulation des efforts sans changement brusque de direction, pour éviter des concentrations de contraintes.

3.9 . Les variations de température:

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau composite

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la distinction des différents aciers existants et aussi le comportement mécanique de ces matériaux traduisant les forces extérieures ainsi que les efforts internes qui engendrent les déformations des structures.

Chapitre II : l'environnement marin

Introduction

A l'échelle du globe, le milieu marin couvre près de 71% de la surface totale, c'est dire l'importance de ce vaste espace par rapport aux milieux continentaux.

C'est un environnement complexe siège de nombreux processus : érosion, transport, sédimentation ...

Les êtres vivants y ont un rôle majeur tant l'équilibre de cet espace est fragile ; un immense réseau de chaînes alimentaires est mis en place. D'autre part, une importante diversité de milieux, d'habitats, d'espèces floristiques et faunistiques y est recensée faisant du milieu marin un espace riche et remarquable.

Après quelques définitions de l'eau de mer, on s'y intéresse à présenter ces principaux constituants dans le but d'identifier l'origine de la salinité ainsi que son influence sur la corrosion.

1. Définition de l'eau de mer

L'eau de mer est un milieu à la fois propice au développement biologique, de par sa composition riche en éléments nutritifs, et favorable aux phénomènes de corrosion en raison de la présence d'oxygène dissous et de sels minéraux. Elle est constituée à 96,5 % d'eau pure et à 3,5 % de composés dissous. Ceux-ci sont classés en éléments majeurs, décrits dans le tableau 1, et en éléments mineurs, de concentrations beaucoup plus faibles.

L'eau de mer est l'eau salée des mers et des océans de la terre. On dit qu'elle est « salée » parce qu'elle contient des substances dissoutes, les sels, constitués d'ions, principalement des ions halogénures comme l'ion chlorure et des ions alcalins comme l'ion sodium. On trouve 30 à 40 g de sels dissous pour 1 kg d'eau de mer. L'eau salée s'oppose à l'eau douce, qui contient moins de 1 g de sels dissous par kilogramme. La masse volumique de l'eau de mer à la surface est d'environ 1,025 g/ml, supérieure de 2,5 % à celle de l'eau douce (1 g/ml) à cause de la masse du sel et de l'électrostriction [05].

<i>principaux constituants de l'eau de mer (d'après DEGENS, 1989)</i>		
	ion	g/L
Sodium	Na ⁺	10,56
Magnésium	Mg ²⁺	1,27
Calcium	Ca ²⁺	0,40
Potassium	K ⁺	0,38
Strontium	Sr ²⁺	0,013
Chlorure	Cl ⁻	18,98
Sulfate	SO ₄ ²⁻	2,65
Hydrogénocarbonate	HCO ₃ ⁻	0,14
Bromure	Br ⁻	0,065
Fluorure	F ⁻	0,001

Tableau 1 : principaux constituant de l'eau de mer [05]

2. Origine du sel de l'eau de mer :

Les premières théories scientifiques sur l'origine du sel de la mer datent de **Edmond Halley** [04] qui propose en 1715 que le sel et les autres minéraux y sont amenés par les rivières, l'écoulement de l'eau en surface (eau de pluie) et dans les rivières dissout des ions par dissolution des roches. Les eaux douces souterraines et de surface sont donc très légèrement « salées » à cause de ces ions ; ces ions sont entraînés jusqu'à l'océan, où ils restent tandis que l'évaporation entraîne leur concentration, **Edmond Halley** [07] note que les quelques lacs qui ne débouchent pas sur un océan (comme la mer Morte) ont en général une salinité très élevée, ce qu'il appelle la « météorisation continentale ».

La théorie de **Halley** [07] est en grande partie correcte. En plus du phénomène décrit ci-dessus, le sodium a été arraché au plancher océanique lors de la formation initiale des océans. La présence de l'autre ion dominant du sel, l'ion chlorure, provient du « dégazage » du chlorure d'hydrogène (sous la forme d'acide chlorhydrique) ainsi que d'autres gaz de l'intérieur de la Terre, via les volcans et les monts hydrothermaux. Les ions sodium et chlorure sont ensuite devenus les constituants majeurs du sel de mer.

La salinité moyenne des océans est stable depuis plusieurs milliards d'années, le plus probablement grâce à un processus tectonique et chimique qui enlève autant de sel qu'il en arrive par les rivières. Les ions chlorure et sodium sont ainsi enlevés par les dépôts d'évaporite (les « roches salines »), la « grésification » (le dépôt de sels dans l'eau interstitielle) et les réactions chimiques avec le basalte des fonds marins. Depuis la création des océans, le sodium n'est plus arraché au fond des océans, mais capturé dans les couches de sédiments couvrant les fonds marins. D'autres théories affirment que la tectonique des plaques entraîne une partie du sel sous les masses continentales, où il remonte lentement à la surface, voir figure II.1.

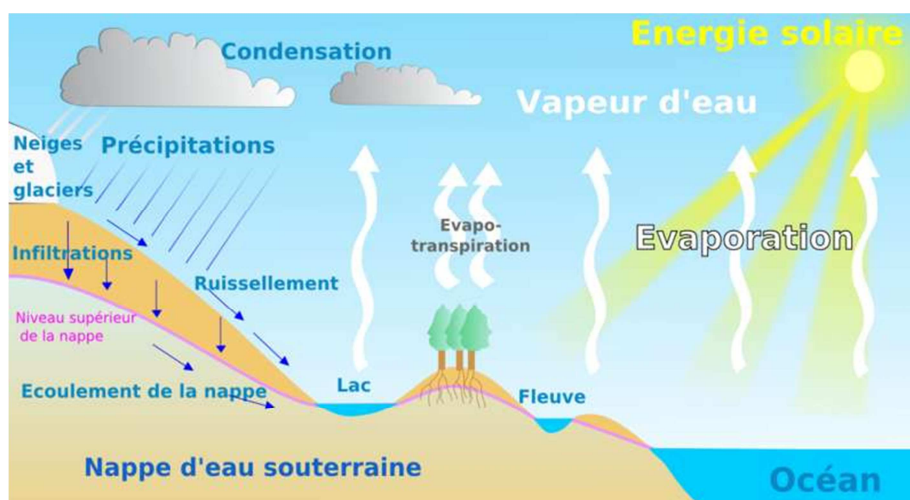


Fig II.1: origine du sel de l'eau de mer [06]

3. Composition de l'eau de mer :

L'eau de mer est composée d'eau et de sels, ainsi que de diverses substances en faible quantité. Si plus des deux tiers des 94 éléments chimiques naturels sont présents dans l'eau de mer, la plupart le sont en faible quantité et difficilement décelables.

La salinité est un des paramètres les plus importants de l'eau de mer, et désigne la teneur en sels dissous. La salinité moyenne des océans est de 35 g/l, et reste généralement comprise entre 30 g/l (Atlantique nord) et 40 g/l (mer Rouge). Les mers intérieures ou assimilées ont une salinité supérieure, parce que l'évaporation y concentre le sel. Les exceptions concernent donc des mers fermées ou semi-fermées, comme pour les valeurs extrêmes de 6 g/l dans les eaux de surface de la mer Baltique et 330 g/l dans la mer Morte. La mer ouverte la plus salée est la mer Rouge [05] .

La grande particularité de l'eau de mer est que les proportions relatives de ses constituants sont sensiblement constantes (c'est-à-dire indépendantes de la salinité) ; cette propriété a été établie par le chimiste allemand **William Dittmar** [04], et permet de considérer l'eau de mer comme une solution de onze constituants majeurs dans de l'eau pure, à savoir, par ordre décroissant d'importance, le chlorure, l'ion sodium, le sulfate, l'ion magnésium, l'ion calcium, l'ion potassium, le bicarbonate, le bromure, l'acide borique, le carbonate et le fluorure ,voir figure II.2 . La loi de **Dittmar** [05] permet ainsi de déterminer la salinité de l'eau de mer par une seule mesure : de la concentration d'un de ces constituants (par exemple, Cl^-) ou d'une des propriétés physiques de l'eau de mer à une température donnée (comme la densité relative, l'indice de réfraction ou la conductivité).

Les deux principaux sels sont Na^+ et Cl^- , qui en s'associant forment le chlorure de sodium principal constituant du « sel marin », que l'on extrait dans les marais salants pour obtenir du sel alimentaire.

Les gaz dissous comprennent principalement : 64 % d'azote, 34 % d'oxygène, 1,8 % de dioxyde de carbone (soit 60 fois la proportion de ce gaz dans l'atmosphère terrestre) [05].

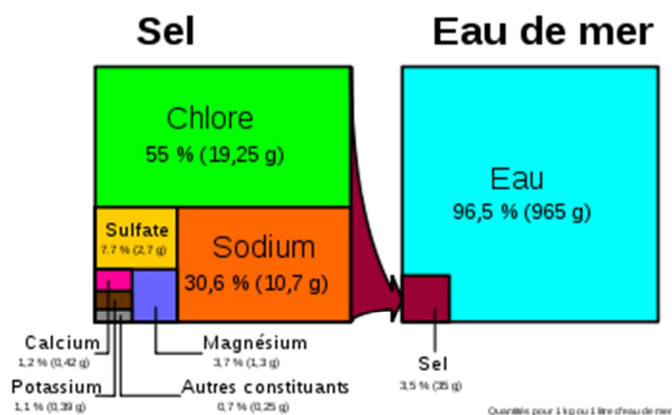


Fig II.2: composition de l'eau de mer [05]

4. Influence de l'eau de mer sur la corrosion :

La corrosion résulte fondamentalement de l'interaction entre un matériau et le milieu dans lequel il se trouve, interaction pouvant être influencée par des conditions particulières. Les paramètres influençant la corrosion peuvent être organisés en trois grandes catégories: chimiques, physiques ou biologiques voir figure II.3. Les facteurs chimiques sont les gaz dissous (principalement l'oxygène et le dioxyde de carbone), la salinité, le pH et les carbonates dissous. L'oxygène est un élément clé de la corrosion des métaux. En milieu marin sa concentration varie en fonction de la profondeur, depuis sa teneur naturelle dans l'atmosphère (saturation) jusqu'à une concentration quasi nulle dans les zones sédimentaires. Cette différence de concentration crée des zones d'aération différentielle aux interfaces, ce qui accélère localement la corrosion du métal. La composante physique concerne les conditions hydrodynamiques telles que les marées ou l'agitation. Enfin, les micro-organismes peuvent avoir un effet direct via la colonisation des surfaces et la production d'un biofilm (favorable ou réduisant la corrosion) ou via une interaction avec les autres facteurs (consommation et/ou production d'oxygène ou de dioxyde de carbone) [07].

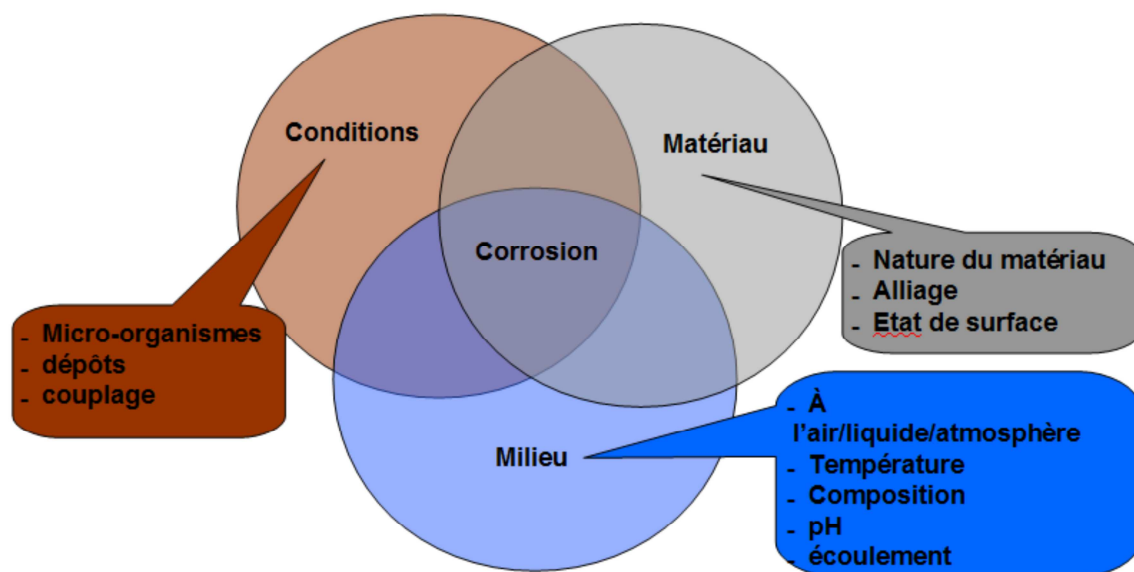


Fig II.3: Principaux facteurs influant sur la corrosion, liés au milieu, au matériau et à des conditions particulières. [07]

Conclusion

A travers de ce chapitre nous avons entamé la composition chimique et l'origine de sel par le quel se caractérise l'eau de mer ainsi son influence sur la corrosion des ouvrages métalliques en milieu marin.

III-La corrosion des structures métalliques en mer

Introduction

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et plus particulièrement le milieu marin.

Les techniques de prévention de la corrosion sont diverses : le dimensionnement de l'acier, la protection par peinture ou autre revêtement de surface ou la protection cathodique. Le choix de l'une ou de plusieurs de ces techniques dépend de divers paramètres comme l'agressivité du milieu ambiant, la durée de protection envisagée, les possibilités de mise en œuvre et d'entretien et le coût. Une optimisation technico-économique est à faire entre ces différents facteurs.

Après quelques généralités sur la corrosion, nous exposerons les différentes techniques de protection, en se concentrant sur les structures métalliques en milieu marin.

1. Pathologies des structures métalliques en mer :

1.1. Définition de la corrosion :

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxydes, de sulfures, de carbonates, et ainsi, à subir une détérioration de leurs propriétés. C'est donc un processus de dégradation des métaux qui, à l'exception des métaux tels que l'or et le platine, ont toujours tendance à s'altérer au contact de l'atmosphère, des eaux et des divers milieux corrosifs. On estime, que chaque année, le quart de la production d'acier est détruite par la corrosion. Cette corrosion qui apparaît soit en milieu sec, soit en milieu humide, a de tels effets que l'utilisation des aciers inoxydables constitue la solution idéale pour la prévenir [07].

La corrosion des métaux en milieu aqueux résulte de l'oxydation du métal, mais pas nécessairement par le dioxygène de l'air qui est dissout dans l'eau : l'oxydation peut également se produire avec d'autres espèces chimiques, notamment des ions.

La corrosion est définie par la norme ISO 8044: 1999 comme étant «l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.»

La corrosion des métaux en milieu aqueux est le plus souvent un phénomène électrochimique basé sur deux réactions:

- une réaction anodique d'oxydation du métal M:



- une réaction cathodique de réduction d'un agent oxydant présent dans le milieu, oxygène dissout en milieu aéré, eau (H_2O ou H^+) en milieu désaéré.

- en milieu aéré basique ou neutre: $O_2 + 2 H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ (2)

- en milieu acide: $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ (3)

III-La corrosion des structures métalliques en mer

La réaction anodique correspond à une production d'ions métalliques qui participent à la formation de composés solides, les produits de corrosion. Si de tels produits, oxydes, hydroxydes ou sels métalliques, précipitent à la surface du matériau, les réactions d'oxydation et de réduction sont ralenties. La corrosion est alors contrôlée par le plus lent des deux mécanismes:

- transport des ions métalliques du métal vers la solution à travers les produits de corrosion
- apport en oxygène dissous de la solution jusqu'à l'interface métallique à travers les produits de corrosion [07].

1.1.1. Terminologie de la corrosion :

La corrosion, comme toute discipline scientifique, possède aussi son "jargon" qu'il importe de connaître. Nous présentons ci-après les termes couramment usités dans ce domaine [07].

- ❖ **Vitesse de corrosion:** La vitesse de corrosion correspond au courant électrique (dit de corrosion) débité par une pile ou plus généralement un système électrochimique métal/solution. L'unité est donc l'ampère. On utilise aussi la densité de courant qui représente l'intensité de courant débité par la pièce, rapporté à l'unité de surface en contact avec le milieu.
- ❖ **Electrolyte:** c'est une solution contenant des espèces chimiques ioniques (solutés) et/ou des gaz dissous, tels que l'oxygène. Il est donc conducteur de l'électricité. On appelle espèces électrochimiquement actives, des ions ou des molécules qui peuvent être réduits par des électrons.
- ❖ **Electrode:** représente tout simplement le métal qui est immergé dans un électrolyte. Plus exactement, c'est le système représenté par un métal en contact avec un électrolyte.
- ❖ **Potentiel:** Le potentiel est la différence électrique de tension entre deux électrodes, typiquement une électrode de référence et le métal.
- ❖ **Polarisation:** C'est le terme utilisé quand on impose un potentiel à un métal immergé dans une solution.
- ❖ **Potentiel en circuit ouvert:** c'est le potentiel d'équilibre qu'acquiert un métal lorsqu'il est immergé dans une solution, en absence de polarisation.
- ❖ **Electrode de référence:** c'est un système électrochimique métal/solution dont le potentiel d'électrode reste stable. On l'utilise pour mesurer le potentiel d'un métal par rapport à une solution donnée.
- ❖ **Courant anodique:** Dans un système électrochimique, c'est le courant correspondant aux réactions d'oxydation.
- ❖ **Courant cathodique:** Dans un système électrochimique, c'est le courant correspondant aux réactions de réduction.
- ❖ **Résistance à la corrosion:** Elle peut être définie comme la capacité d'un métal à résister à la corrosion, ou bien la résistance d'un métal à transférer ses électrons aux espèces électrochimiquement actives en solution.

III-La corrosion des structures métalliques en mer

1.2. Les types de corrosion :

La corrosion influe sur le métal par différentes façons qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion dans lesquelles les formes principaux ont été identifiés [08].

1.2.1. Corrosion uniforme :

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque est observée, par exemple, sur les métaux exposés aux milieux acides voir figure III.1.



FigIII.1: la corrosion uniforme. [08]

1.2.2. Corrosion galvanique :

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion, voir figure III.2. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion accélérée par l'autre métal.

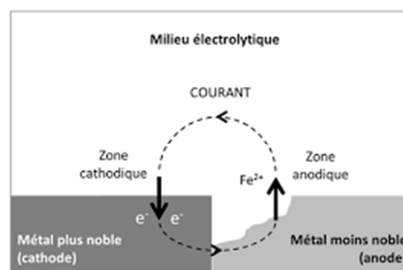
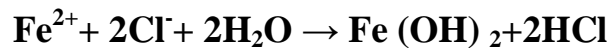


Fig III.2: la corrosion galvanique. [08]

III-La corrosion des structures métalliques en mer

1.2.3. Corrosion caverneuse :

La corrosion dite caverneuse, ou par effet de crevasse, se produit dans les interstices du métal, voir figure III.3. La «crevasse» est une zone de confinement de faible volume où les échanges de matière avec l'extérieur sont très ralentis. La réaction de dissolution du fer provoque l'accumulation de Fe^{2+} dans le milieu confiné. En parallèle, les ions Cl^- de l'eau de mer vont se concentrer au niveau de l'interstice. La réaction des cations Fe^{2+} avec l'eau produit alors de l'hydroxyde ferreux et de l'acide chlorhydrique :



Le milieu confiné dans la crevasse tend donc à s'acidifier. Cette acidification accélère la dissolution anodique, ce qui entretient la diminution du pH au sein de la cavité et ainsi de suite : le phénomène est donc qualifié «d'auto-catalytique».

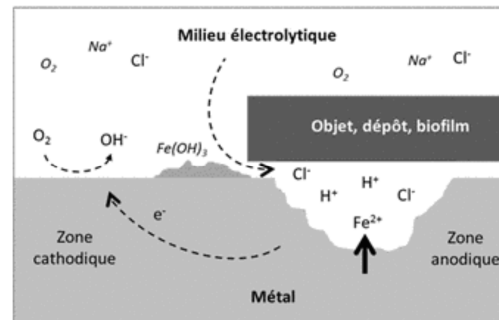


Fig III.3: la corrosion caverneuse [08]

1.2.4. Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres est comme son nom l'indique la forme la plus localisée qui soit. Elle implique le plus souvent la présence combinée d'ions agressifs particuliers, notamment les ions chlorures, et d'un défaut à la surface du matériau (rayure, inclusion, défaut du film protecteur ...). La quantité de métal corrodé est faible mais ce type de corrosion peut conduire à une perforation rapide des structures destinées à contenir un liquide ou un gaz (tuyaux, réservoirs, etc.) et est donc dans ce cas très dommageable, voir figure III.4.

Elle présente une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre

III-La corrosion des structures métalliques en mer

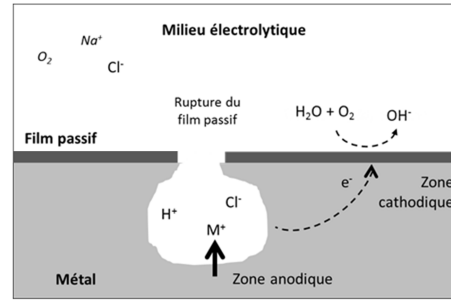


Fig III.4: la corrosion par piqures [08]

1.2.5. Corrosion intergranulaire :

C'est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la structure mécaniquement fragile, voir figure III.5.

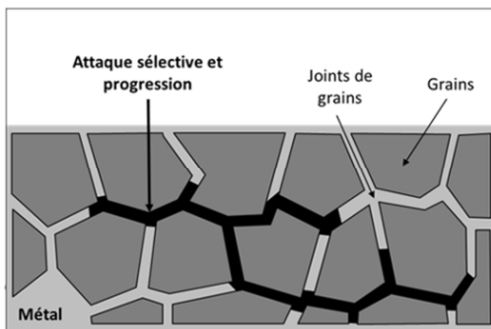
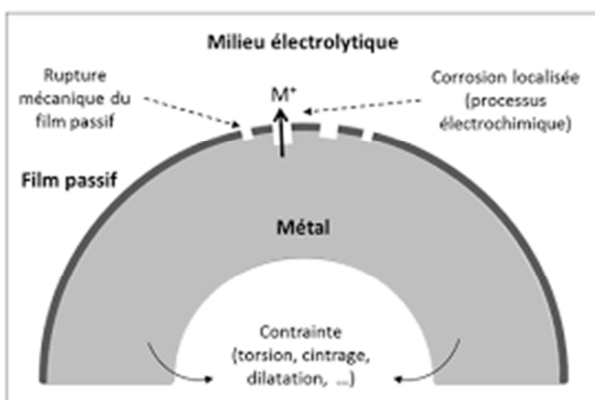


Fig III.5: la corrosion intergranulaire [[08]

1.2.6. Corrosion sous-contrainte :

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique, voir figure III.6.



FigIII.6: la corrosion sous-contrainte [08]

III-La corrosion des structures métalliques en mer

1.3. Les facteurs influant sur la corrosion :

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques: les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal [08].

1.3.1. Facteurs liés au milieu :

a). Influence de l'oxygène :

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages de fer en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants: échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de 2,8 mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à 2,3 mol/l à 20°C pour une salinité de 35‰. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et 5 mol/.

b). Influence du pH :

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé.

c). Salinité :

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires: d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. La caractéristique la plus importante de l'eau de mer est la salinité, c'est-à-dire leur teneur globale en sels. Une douzaine d'espèces ioniques sont présentes dans l'eau de mer dont la salinité moyenne est voisine de 35 g/l. La salinité des mers fermées ou isolées peut être différente de celle des grands océans et elle peut aussi varier au cours de l'année, en fonction de la saison.

d). Température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [08].

1.3.2. Facteurs métallurgiques :

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir [09]:

- composition de l'alliage.
- procédé d'élaboration.
- impuretés.
- traitements thermiques.
- traitements mécaniques.
- additions protectrices.

1.4. Les types des structures métalliques en milieu marin :

En bordure de mer, de canal ou de rivière des infrastructures sont réalisées pour le chargement ou le déchargement de marchandises, l'embarquement ou le débarquement de personnes et l'accostage. Des structures métalliques constituent l'ossature, le soutènement ou le support principal. Elles sont en contact avec le milieu terrestre et le milieu aquatique. Les pathologies enregistrées sur ces structures proviennent de la dégradation des métaux occasionnée par la corrosion sous forme de perte de matière, de perforations et autres fissures et déchirures [10].

1.4.1. Constitution des structures métalliques :

Elles sont constituées principalement de pieux et de palplanches en acier au carbone. L'assemblage des différentes parties peut nécessiter des soudures, un boulonnage ou une liaison articulée (portes et vannes) Les surfaces métalliques sont le plus souvent exposées aux embruns et à l'eau sur une face et au sol sur l'autre face. Différentes formes de structures sont employées séparément ou combinées pour assurer la stabilité de l'ouvrage.

a).Les structures avec pieux métalliques :

Un pieu métallique est un tube ou une virole en acier enfoncé dans un terrain et destiné à permettre l'appui ou l'ancrage des fondations d'un ouvrage lorsque ce dernier est séparé de la surface par une couche trop importante de terre insuffisamment résistante.

Les quais sur pieux sont constitués par une plate-forme supportée par des pieux, voir figure III.7. Ils assurent les fonctions suivantes :

- reprise des efforts verticaux (charges d'outillage, charges d'exploitation) par le système de pieux liaisonnés par des poutres et une dalle en béton armé,
- reprise des efforts horizontaux des navires (accostage, amarrage) ou du milieu naturel

(Houle ou clapotis, courant, vent), soutènement des terres par empiètements du talus (cas des quais).

III-La corrosion des structures métalliques en mer



Fig III.7: les structures avec pieux métalliques [08]

b). Les structure avec palplanches :

Les palplanches présentent un profil en U, Z ou plates (schémas ci dessous), voir figure III.8.

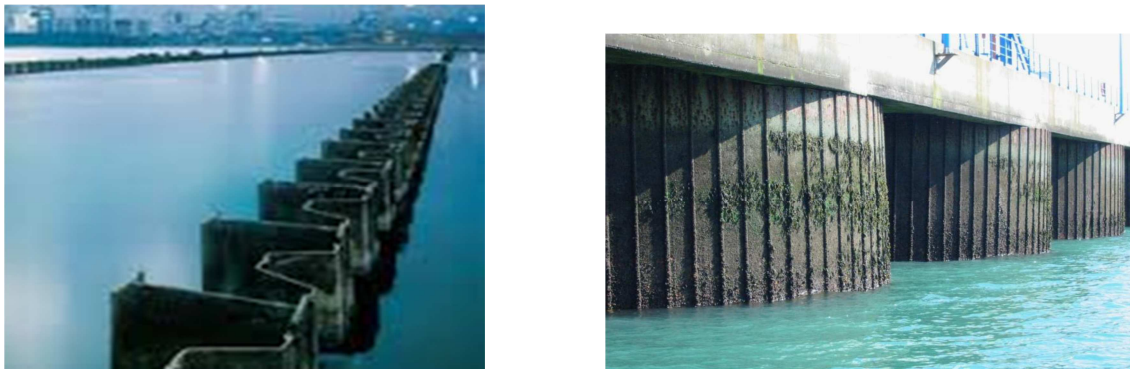


Fig III.8: les structures avec palplanches [08]

1.5. Mécanismes de la corrosion en milieu marin :

Selon les zones d'exposition, le milieu et les conditions de contacts les mécanismes de la corrosion peuvent être de différents types et présenter des aspects de dégradations (généralisés ou localisés) très caractéristiques, voir figure III.9.

1.5.1. Zone atmosphérique: Corrosion généralisée :

La corrosion généralisée se manifeste par une couche d'oxyde sur toute la surface de métal. Elle est due à l'existence simultanée de deux zones à l'interface entre le métal et l'eau. Dans l'une des zones, le métal (acier) se dissout (zone anodique) en ions ferreux (Fe^{2+}) dans l'autre il se produit une réaction dite cathodique qui peut former soit de l'hydrogène (H_2), soit des ions hydroxydes (OH^-) Ces zones changent de position au cours du temps. La dissolution est ainsi statistiquement uniformément répartie, ce qui traduit une corrosion généralisée ou uniforme.

III-La corrosion des structures métalliques en mer

1.5.2. Zone d'embruns: Corrosion localisée :

La corrosion localisée se manifeste par des zones fortement décapées (crevasses, cratères, perforations). Cette corrosion sévère que subit l'acier dans la zone des éclaboussures s'explique par la juxtaposition d'un ensemble de facteurs défavorables [06] :

- la présence quasi permanente d'un mince film d'eau de mer dû à l'aspersion des vagues ou à l'humidité toujours supérieure à 95 % qui règne dans cette zone,
- la saturation continue du film d'eau par l'oxygène de l'air cause un abondant excès de dépolarisant,
- Les périodes de séchage, surtout côté ensoleillé, provoquent une concentration en sels et des écarts de température jouant sur la dilatation des écailles de rouille,

1.5.3. Zone de marnage : Combinaison de mécanismes

Le marnage exprime la différence de niveau de la mer entre une basse mer (BM) et une pleine mer (PM) consécutives. Pour chaque marée, en fonction du marnage généré, on exprime un coefficient en centièmes entre 20 et 120. Les amplitudes varient d'un port à un autre [06].

La corrosion modérée dans la zone de marnage serait en fait une corrosion atmosphérique partielle (temps des zones découvertes trop court) ainsi qu'une polarisation cathodique par rapport aux couches d'eaux superficielles (le film d'eau déposé par les marées est très oxygéné, tandis que la solubilité de l'oxygène dans l'eau est réduite) On notera que cette interprétation ne considère pas l'éventuelle corrosion par piqûres provoquée par des particules en suspension.

1.5.4. Zone des plus basses eaux : Corrosion par aération différentielle

Cette zone qui se trouve juste en dessous du niveau correspondant à la moyenne des plus basses eaux est une zone de corrosion par aération différentielle. La zone de marnage est oxygénée et constitue une cathode, la zone immergée juste en dessous constitue une anode soumise à une corrosion accélérée. Une pile d'aération différentielle est une pile de différence de concentration due au fait que l'oxygène de l'air se dissout dans l'eau et se trouve plus concentré dans les couches supérieures que celles de profondeur.

1.5.5. Zone de transition partie immergée / enterrée : Risque de corrosion bactérienne :

La corrosion peut également se développer dans la zone de transition partie immergée/partie enterrée de la structure métallique. Elle peut s'expliquer par :

- L'existence d'une pile d'aération différentielle entre l'acier exposé en eau de mer plus aérée (cathode) et l'acier dans la vase qui se sacrifie (anode).
- L'effet abrasif du sable sous l'action des courants de fond. La partie juste au-dessus de la ligne de vase est alors plus corrodée,
- Le développement de bactéries sulfatoréductrices (BSR) et thiosulfatoréductrices (BTR)

III-La corrosion des structures métalliques en mer

Dans la vase en milieu anaérobie. La teneur en O_2 est très faible ou nulle et la teneur en matières organiques est élevée.

Si la teneur en H_2 passe par un maximum prononcé à ce niveau, nous pouvons confirmer que la corrosion est principalement d'origine bactérienne. La bactérie *Desulfovibrio* de sulfuricans se développe en présence de matières organiques ou de sulfates (présents dans l'eau de mer) quand la teneur en O_2 devient négligeable et que le pH est voisine de la neutralité. La bactérie réduit l'ion sulfate en sulfure par l'intermédiaire de l'hydrogène produit par la corrosion et sous l'action d'une enzyme, la déshydrogénase.

1.5.6. Zone de consolidation d'une structure métallique : Corrosion galvanique :

Pour consolider une structure, il faut réaliser un assemblage de métaux qui peut se faire :

- En mettant une plaque métallique pour renforcer une zone,
- En utilisant des boulons, des écrous, ... pour assembler deux pièces,
- En fixant des tirants d'ancrage afin de tenir une structure verticale,
- En pratiquant des soudures avec apport de métal.

Il est très rare que les métaux de consolidation soient de même composition chimique que la structure métallique. De ce fait, lorsque pour des dispositions constructives, l'on est obligé de mettre en contact, en milieu immergé, deux matériaux différents, il y a création d'une pile galvanique.

Le matériau de potentiel électrochimique le plus électronégatif qui est mis en position anodique par rapport à l'autre.

III-La corrosion des structures métalliques en mer

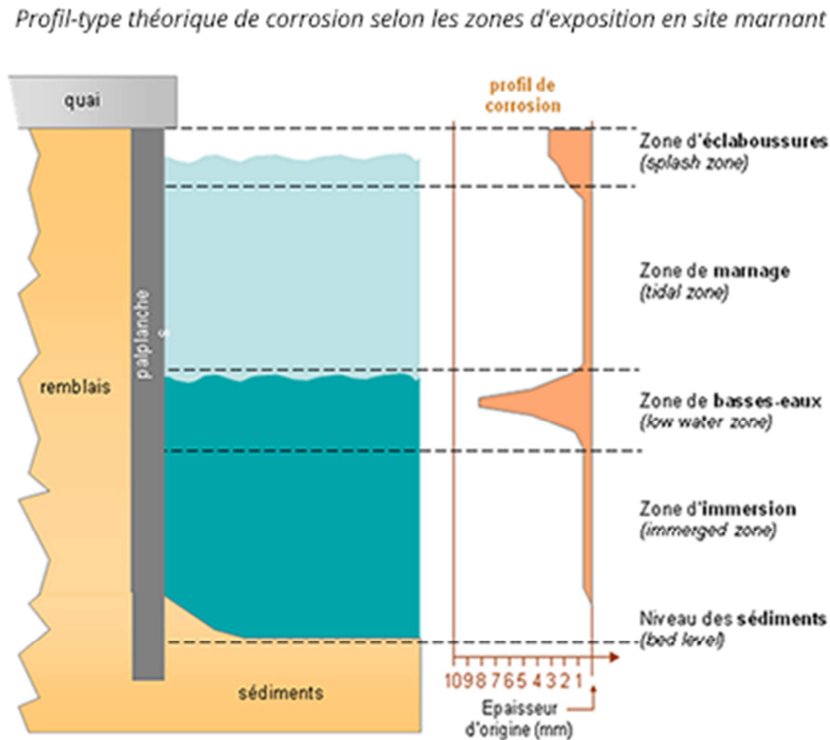


Fig III.9: Mécanismes de la corrosion en milieu marin

1.6. Différentes dégradations constatés:

La forme de dégradation qui apparaît sur une structure dépend de la zone de manifestation et peut induire un désordre en relation avec le départ du matériau retenu (tassement et affaissement), avec la stabilité de l'ouvrage supporté (déformation, fissuration et éclatement) ou avec le fonctionnement de la partie mobile (grippage, rupture et descellement).

1.6.1. Corrosions dans les basses eaux :

L'affaissement d'un quai est souvent provoqué par le départ de matériaux de remblais retenus par le rideau de palplanche ou le gabion. Une déchirure ou perforation apparaît en basses eaux, cet état de dégradation est l'effet de la corrosion très avancée qui n'a pas été décelée et corrigée à temps .



Fig III.10: Corrosions dans les basses eaux [08]

III-La corrosion des structures métalliques en mer

Ce type de désordre est lié à la corrosion accélérée en basses eaux qui se manifeste dans les sites à grande hauteur de marnage. Le mécanisme de corrosion pouvant se développer dans ces conditions est celui de l'aération différentielle avec un rapport de surfaces en contact élevé. La surface cathodique correspond à la surface aérée et mouillée (zone de marnage) et la zone anodique correspond à celle moins aérée et immergée (zone immergée adjacente à la zone aérée) [06].

1.6.2. Corrosion des têtes de pieux :

Les pieux qui supportent un tablier sont souvent corrodés au niveau de la liaison sabot-tête de pieu. Cette corrosion provoque des perforations qui mettent à nu le béton armé du sabot et la corrosion des armatures fragilise cette liaison. [06].

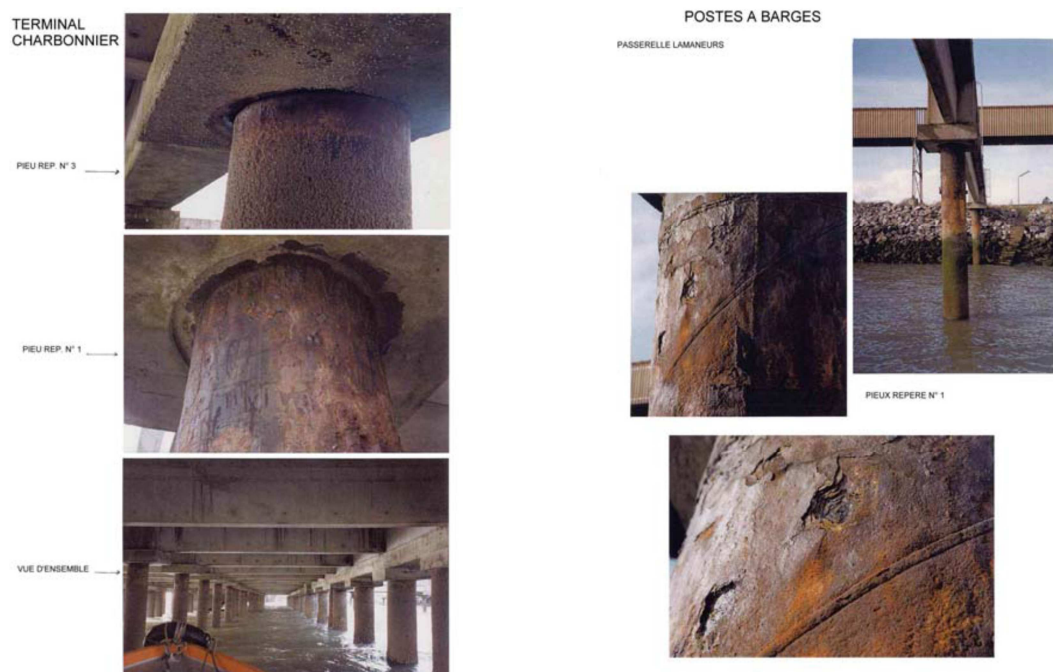


Fig III.11: Corrosion des têtes de pieux dans la zone d'éclaboussure [08]

Dans cette zone la surface anodique est la partie soumise aux éclaboussures et la surface cathodique est constituée par celle en zone de marnage. Le sel déposé par évaporation et humidifié par condensation améliore la conductivité et ainsi se développe une corrosion localisée provoquée par la pile créée.

1.6.3. Corrosion des liaisons tirants-palplanches :

Les rideaux de palplanches de soutènement sont liaisonnés par des nappes de tirants à l'arrière. La liaison par lierne ou non met en contact des matériaux de nuances différentes dans un milieu électrolytique. Lorsque des dispositions constructives ne sont pas correctement adoptées des corrosions par piles galvaniques prennent naissance aux endroits de liaison tirant- lierne-palplanche et se soldent par une ovalisation du passage dans la palplanche et une rupture de la liaison.

2. Comportement électrochimique dans le milieu salin :

2.1. Biofilm en environnement marin :

2.1.1. Formation du biofouling:

On appelle biofouling (ou bio-salissure) toute croissance non désirée d'organismes (micro- et macro-organismes) vivants sur une surface. Ce phénomène est le résultat du développement de microorganismes sur toutes les surfaces exposées à des environnements humides non stériles, voir figure III.12. Un biofilm est constitué de différents microorganismes (vivants et morts) adhérents sur ces surfaces immergées, et englués dans une matrice protectrice composée essentiellement de protéines, de polysaccharides et de sels. Les films ainsi formés atteignent une épaisseur de quelques micromètres à quelques millimètres [11].

Dans l'environnement marin, de nombreux organismes présentent un mode de vie sessile. Des animaux ou algues s'accrochent sur un substrat inerte ou vivant lors d'une phase précise de leur cycle de vie. Ce mode de vie particulier implique la présence et la recherche d'un support stable et favorable pour assurer à ces organismes leur survie et leur reproduction.

Les biofilms sont de plus en plus souvent identifiés comme la source de lourds problèmes industriels et sociétaux. Ils sont responsables d'une diminution des rendements et d'une augmentation des coûts de production dues, par exemple, à la réduction du flux de perméation (écoulement de fluides dans les milieux poreux) des membranes, à l'encrassement des échangeurs de chaleur et à la corrosion des matériaux. Ainsi, lorsqu'ils s'implantent au sein des unités de refroidissement d'usines de production d'énergie électrique ou d'usines chimiques, ils conduisent à une perte pouvant atteindre 20 à 30 % des capacités de transfert thermique des échangeurs de chaleur. Dans le milieu maritime, les biosalissures sur la coque des navires peuvent réduire leur vitesse de 10%.

Ce phénomène est particulièrement problématique pour les structures immergées dans l'eau de mer (câbles, plate-forme pétrolière, bateaux, etc...), puisqu'il peut perturber, endommager les appareils de mesures scientifiques (capteurs ou caméras), alourdir un équipement ou un bâtiment marin (navires, bouées, etc...). Les navires (commerciaux, de compétition, les ferrys, les paquebots et les navires de guerre) sont donc eux aussi confrontés à ce problème, figure III.12. L'accumulation de biofouling sous la ligne de flottaison provoque une diminution de la vitesse du bateau et par conséquent une augmentation de la consommation de carburant, un coût de maintenance élevé et une diminution de la durée de vie des navires (notamment du fait de la biocorrosion).

III-La corrosion des structures métalliques en mer



Fig III.12: les biofilms sur des coques de navire [11]

La colonisation de ces surfaces est très rapide. En quelques secondes les macromolécules se fixent sur la surface, puis quelques minutes plus tard les premières bactéries adhèrent de façon irréversible au support. Au bout de quelques jours, voire en quelques heures selon l'environnement, le biofilm bactérien se forme (*micro-fouling*). Enfin après quelques jours/mois, des macro-organismes (mollusques, algues, éponges, bryozoaires, balanes, etc...) attirés par le potentiel nutritionnel du biofilm bactérien, se fixent sur la surface et forment le macro-fouling voir figure III.13 physico-chimiques : une conductivité élevée due à une salinité importante, fortes teneurs en ions chlorure, oxygène dissous.... Celle-ci se trouve également renforcée par l'action des organismes vivants (bactéries, micro-algues..) contenus dans le milieu.

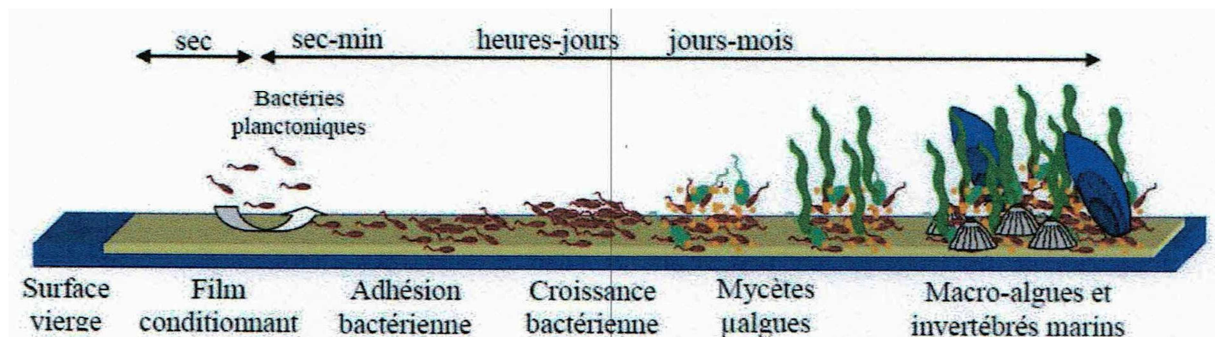


Fig III.13: schéma de la formation du biofilms sur une surface [11]

2.1.2. Les étapes de formation du biofilm :

Les principaux facteurs régulant l'attachement ou le détachement des bactéries sur des surfaces sont la disponibilité des nutriments, les propriétés électrochimiques de la surface, et l'écoulement de liquide. Lorsque les nutriments sont non limitatifs dans la phase liquide, il n'est pas nécessaire pour les bactéries de se fixer. Les situations de stress comme un épuisement des nutriments rendent la croissance des bactéries sessiles plus favorable dans les liquides en écoulement [12] .

III-La corrosion des structures métalliques en mer

Les biofilms qui ont atteint une taille stable (épaisseur), c'est-à-dire lorsque la croissance est compensée par le détachement, sont appelés matures. Les biofilms matures peuvent avoir une architecture complexe. Les premières études morphologiques sur les biofilms par microscopie électronique à balayage déshydrataient les spécimens, conduisant à une vue trompeusement et simpliste des biofilms, ressemblant aux cellules empilées les unes sur les autres .

Les différentes étapes de la formation d'un biofilm à la surface d'un matériau immergé en eau de mer ont été mises en évidence dans divers travaux, voir figure III.14.

❖ La phase initiale concerne les premières minutes d'exposition : c'est l'adsorption de macro-molécules organiques (exopolymères, protéines, glycoprotéines, acides humiques...) et / ou de particules inorganiques présentes dans le milieu ou produites par des micro-organismes. Le film primaire ainsi constitué est essentiel, car les propriétés de surface (tension de surface, énergie de surface, mouillabilité) qui le caractérisent, conditionnent l'adhésion ultérieure des bactéries.

❖ La colonisation de la surface par les bactéries, après quelques heures d'exposition, se produit en deux étapes: une adhésion réversible est tout d'abord observée, régie par des interactions faibles entre le support et les bactéries ; l'accrochage deviendrait irréversible à partir du moment où les bactéries fixées sécrètent des polymères extracellulaires, qui assurent la cohésion du biofilm.

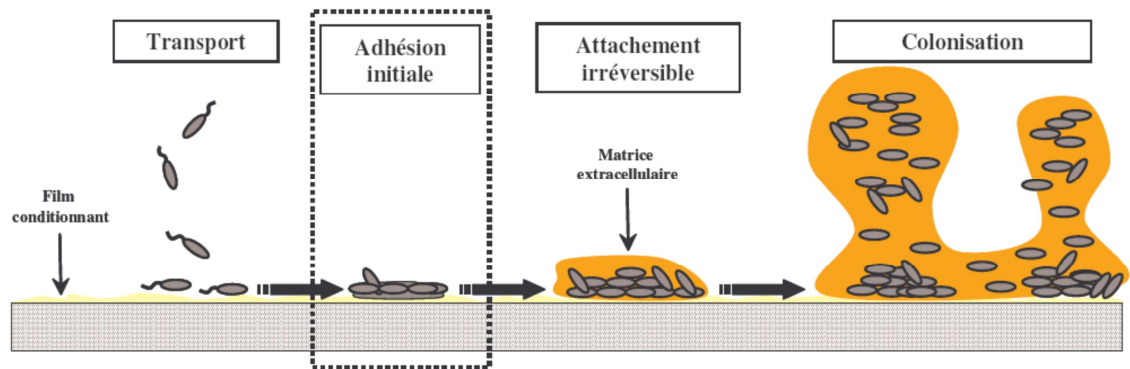
❖ Si les conditions physico-chimiques à l'interface métal-solution sont favorables, la croissance et la multiplication des bactéries colonisatrices, sous la forme de micro-colonies, se poursuit pour atteindre un état stationnaire, rythmé par des étapes de détachement et de nouvelles adhésions assurant ainsi l'évolution de différentes populations bactériennes au sein d'un biofilm mature. A cela, il faut ajouter la présence de micro-algues, lorsque le milieu est éclairé.

L'adhésion des bactéries, la formation du biofilm et son développement sont conditionnés par différents facteurs :

- La température de l'eau de mer joue un rôle certain dans la formation d'un biofilm puisqu'elle intervient dans la vitesse de croissance bactérienne, les cinétiques des réactions chimiques et enzymatiques, la concentration en oxygène dans l'eau de mer.
- Le pH intervient dans les mécanismes d'adsorption des bactéries puisqu'il semble modifier les double-couches électrostatiques du support et des bactéries.
- Pour se développer, les bactéries ont besoin de carbone, d'azote, d'hydrogène et d'oxygène, éléments à la base de la vie de la plupart des organismes vivants. Les matières organiques dissoutes dans l'eau de mer (acides organiques, acides aminés, oses, polysaccharides....) constituent donc une source nutritive essentielle. Ces substances jouent également un rôle important dans la formation du film primaire.
- La composition chimique du support, et notamment sa toxicité, influence la vitesse de colonisation des bactéries et leur morphologie. L'adhésion des micro-organismes est favorisée par les irrégularités présentes à la surface des métaux immergés: les joints de

III-La corrosion des structures métalliques en mer

- grains dans les films d'oxydes recouvrant les aciers inoxydables présentent une énergie de surface élevée améliorant l'attachement et le développement des bactéries.
- Les conditions hydrodynamiques sont importantes puisqu'elles déterminent non seulement les caractéristiques du transfert de matière (nutriments, bactéries...) vers le biofilm, mais également les forces de cisaillement, influençant de ce fait l'épaisseur et la morphologie du biofilm. Selon les chercheurs, l'épaisseur du biofilm est maximale dans des conditions hydrodynamiques transitoires, c'est-à-dire intermédiaires entre les régimes laminaire et turbulent. Lorsque l'écoulement est faible, la vitesse de colonisation de la surface est rapide et un état stationnaire est très vite atteint, l'apport de nutriments étant limité. Au contraire, si le flux est important, le transfert de matière n'est plus limitant et la croissance des micro-organismes est très rapide, bien que l'attachement initial des cellules sur les surfaces soit rendu plus difficile.
- Lorsque les forces de cisaillement sont élevées, le biofilm est plus fin et plus dense.



FigIII.14: Représentation schématique des étapes de la formation d'un biofilm [12]

2.1.3. Propriétés physico-chimiques du biofilm :

Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédant, le développement d'un biofilm dépend de différents paramètres, ce qui lui confère des caractéristiques structurales et chimiques variées.

a). Morphologie du biofilm :

Les études récentes, basées sur l'emploi de techniques microscopiques (Microscope Electronique à Balayage MEB, voir figure III.15, Microscope Electronique à Transmission MET voir figure III.16, Microscope Laser à Balayage Confocal MLBC, Microscope à Force Atomique MFA) montrent que les biofilms adoptent des structures complexes constituées de

III-La corrosion des structures métalliques en mer

cellules et d'amas de bactéries (micro-colonies), répartis aléatoirement dans un réseau de polymères fortement hydratés décrivant des pores ou des canaux.

L'épaisseur d'un biofilm est très variable puisque la structure d'un biofilm est elle-même non uniforme. Selon Characklis, un biofilm peut s'étendre de quelques micromètres à plusieurs centimètres suivant le milieu de croissance, la nature des bactéries, le support, l'âge... Des épaisseurs de 30 à 70 μm ont été mesurées par microscopie sur des échantillons de platine immergés entre 2 et 24 mois en eau de mer (Baie de Delaware, USA). Les films microbiens développés sur des supports en or après 10 jours en eau de mer circulante (Brest) atteignent des épaisseurs de 4 à 8 μm , comme l'ont montré des techniques électrochimiques et des observations au MLBC [13].



Fig III.15 : Microscope Electronique à Balayage [13]



Fig III.16 : Microscope Electronique à Transmission MET

b). Composition du biofilm :

En général, les microorganismes n'utilisent pas directement les matériaux comme source de nutriments, cependant, la modification drastique des conditions environnementales à la surface de celui-ci, sous l'influence du métabolisme microbien, est susceptible de provoquer ou d'accélérer sa dégradation [12].

- **Bactéries sulfato-réductrices (BSR) :**

Les bactéries sulfato-réductrices (BSR), sont celles qui ont été et sont encore les plus étudiées dans le domaine de la biocorrosion des aciers. Elles sont considérées parmi les plus agressives et sont présentes dans de nombreux cas de corrosion accélérée de structures métalliques. Elles sont notamment impliquées dans la corrosion accélérée en basses-eaux des infrastructures portuaires. La plupart des études récentes s'accordent cependant à attribuer un rôle clé aux consortia bactériens, notamment entre microorganismes sulfurogènes et sulfo-oxydants.

III-La corrosion des structures métalliques en mer

En biocorrosion, le soufre ou le sulfure utilisées par ces bactéries peut provenir de dépôts atmosphériques, des pyrites (FeS_2) ou du sulfure d'hydrogène (H_2S) d'origine biologique ou chimique. L'utilisation de ce composé soufré comme donneur d'électrons permet la croissance des Thiobacilles couplée à la production d'acide sulfurique. Cet acide serait alors

une cause de l'accélération de la corrosion, voir figure III.17. Bien que les conditions préférentielles de croissance de ces BSO (Bactéries sulfo-Oxydantes) correspondent à l'autotrophie aérobie, conditions très différentes de celles des BSR, les deux groupes microbiens coexistent souvent. En effet, les BSR fournissent le sulfure d'hydrogène favorable au développement des BSO .

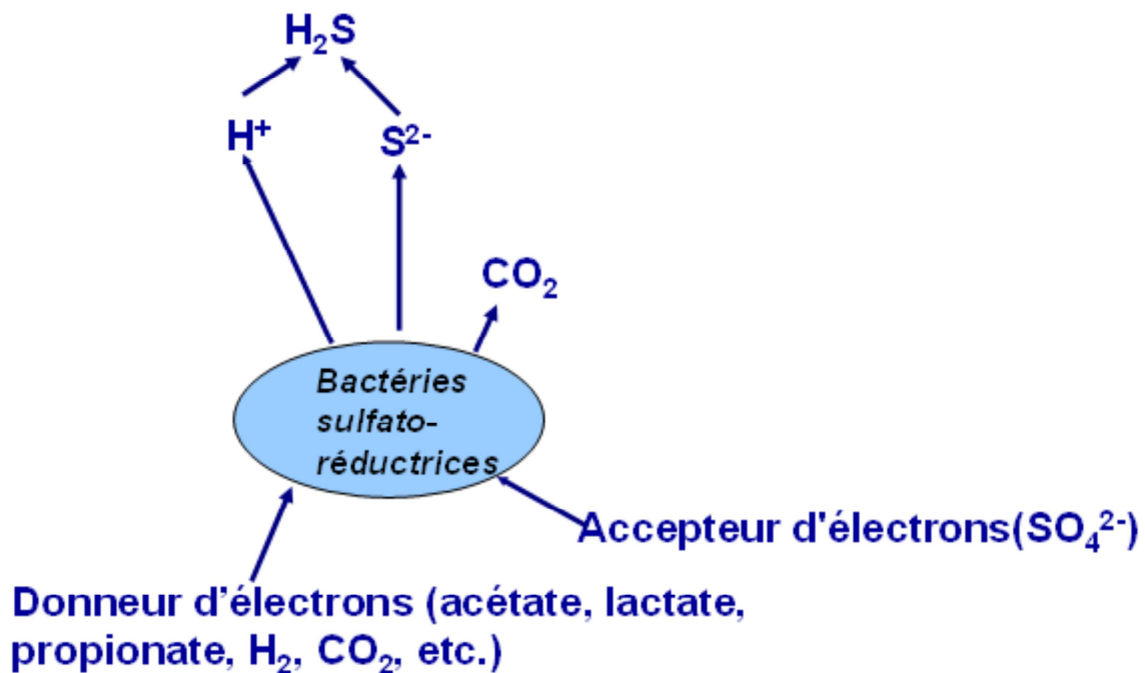


Fig III.17: schéma du Métabolisme des BSR [12]

2.2. La couche passive en milieu marin :

La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable est due à une couche d'oxyde « passive », riche en chrome qui se forme naturellement à la surface de l'acier. C'est l'état normal des surfaces d'acier inoxydable, connu sous le nom d'« état passif », voir figure III.19 [14].

Cela se produit automatiquement et instantanément, à condition qu'il y ait assez d'oxygène à la surface de l'acier. Toutefois, la couche passive s'épaissit quelque temps après sa formation initiale. Des conditions naturelles comme le contact avec de l'air ou de l'eau aérée créent et maintiennent la résistance à la corrosion de la surface passive résistante. De cette façon, les aciers inoxydables peuvent conserver leur résistance à la corrosion, même en cas de dommage mécanique (par exemple : rayures ou usinage) et bénéficient ainsi d'un système de protection contre la corrosion autoréparable intégré.

III-La corrosion des structures métalliques en mer

Le chrome de l'acier inoxydable est le principal responsable du mécanisme d'autopassivation. Contrairement aux aciers au carbone ou faiblement alliés, les aciers inoxydables doivent contenir au minimum 10,5 % de chrome (de leur poids) et au maximum 1,2 % de carbone. Ceci est la définition des aciers inoxydables, donnée par la norme EN 10088-1.

La résistance à la corrosion de ces aciers au chrome peut être améliorée en y ajoutant d'autres éléments d'alliage, comme le nickel, le molybdène, l'azote et le titane (ou niobium). Ceci permet d'obtenir un éventail d'aciers résistants à la corrosion pour une vaste gamme d'utilisations, en améliorant aussi d'autres propriétés utiles comme la formabilité, la résistance mécanique et la résistance aux températures élevées (et au feu).

Les aciers inoxydables ne peuvent pas être considérés comme résistants à la corrosion en toutes circonstances. Selon la nuance (la composition) de l'acier, voir figure III.18 ; dans certaines conditions, l'état passif est détruit et ne peut être récupéré. La surface devient alors « active », avec comme conséquence la corrosion. Pour les aciers inoxydables, l'état actif peut se produire sur de petites surfaces privées d'oxygène, comme les joints mécaniques, les coins étroits ou les soudures incomplètes ou mal finies. Il peut en résulter des formes « localisées » de corrosion par piqûres ou par crevasse.

Composition de l'acier inoxydable (extrait diaporama)

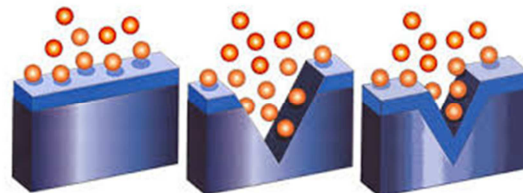
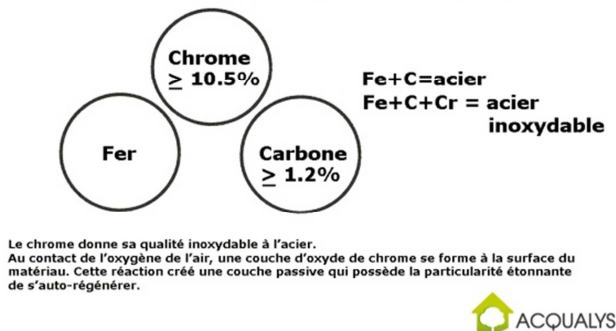


Fig III.18: la composition de l'acier inoxydable

FigIII.19 : la couche passive [15]

Les surfaces en acier inoxydable ont un système unique de protection de surface autoréparant. La couche passive transparente se reforme rapidement si elle est endommagée, à condition qu'il y ait suffisamment d'oxygène aux alentours. Les couches de revêtement ou les systèmes de protection contre la corrosion ne sont normalement pas nécessaires pour que les aciers inoxydables soient performants en tant que matériau naturellement résistant à la Corrosion.

III-La corrosion des structures métalliques en mer

2.2.1. Définition de la couche passive :

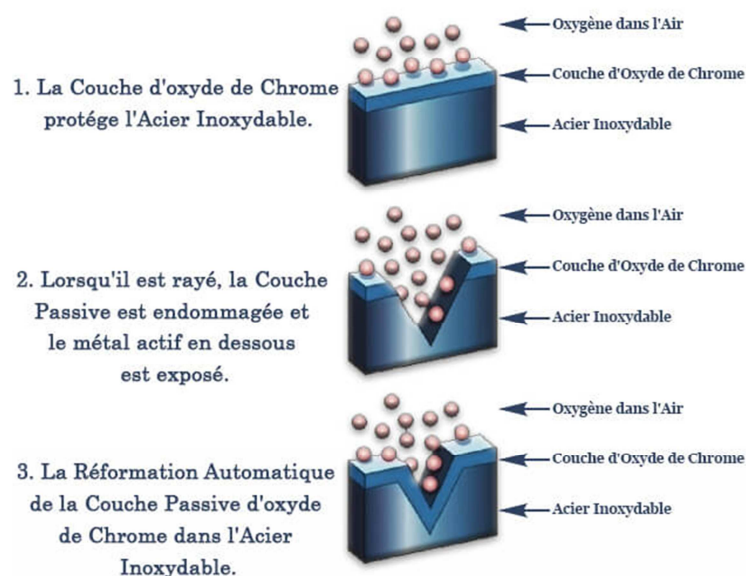
Ce que l'on appelle la couche passive correspond à une fine couche d'oxyde qui se forme à la surface de l'acier inoxydable lorsqu'il est en contact avec de l'oxygène. Les atomes de chrome de l'acier forment alors, en association avec les atomes d'oxygène, une couche d'oxyde dense et inerte (d'où la désignation de « couche passive »), qui fait barrage à une progression de l'oxydation, et donc à une corrosion de l'acier. L'accentuation et la durabilité de la couche passive dépend en premier lieu de la composition de l'alliage de l'acier, voir figure III.20 [16].

Les aciers inoxydables réagissent à l'oxygène de la même manière que des aciers normaux et forment une couche d'oxyde. Dans le cas d'un acier normal, l'oxygène réagit avec les atomes

de fer présents dans l'acier ; dans ce contexte, une surface poreuse (rouille) se forme, permettant une progression de la réaction. Ce processus peut entraîner une oxydation totale de la pièce.

Dans le cas d'un acier inoxydable, l'oxygène réagit en surface avec la concentration relativement élevée d'atomes de chrome présents dans l'acier pour former une couche passive. Il existe deux raisons à la formation de rouille sur des aciers inoxydables :

La non-formation de la couche passive peut être évitée par une propreté optimale. En principe, tous les résidus doivent être éliminés des surfaces traitées. Cela concerne notamment les résidus de produits abrasifs. Par conséquent, les produits abrasifs adaptés à l'usinage de l'acier inoxydable sont en principe exempts (part en masse < 0,01 pour cent) de chlore, de fer et de soufre.



FigIII.20: le comportement de la couche passive

III-La corrosion des structures métalliques en mer

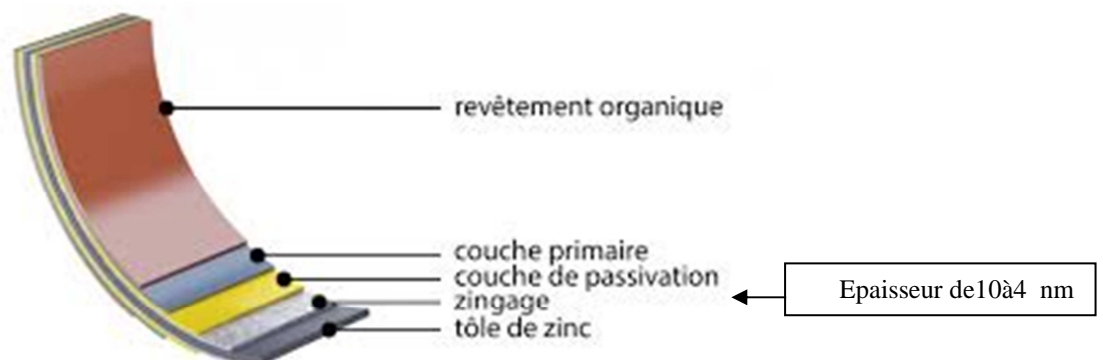
2.2.2. Composition de la couche passive :

En ce qui concerne les aciers inoxydables la distribution exacte des espèces oxydes dans la couche passive est toujours sujet à discussion .Quelque auteurs considèrent le film passive comme une couche d'oxyde simple tandis que d'autre ont suggéré une structure de type bicouche : couche interne d'oxyde et couche externe d'hydroxyde. Cette apparente différence peut être une conséquence de différentes procédures utilisées pour quantification des données [16].

Dans le cas des alliages Fe-Cr la couche d'oxyde est constituée d'un mélange d'oxyde et de fer et de chrome, et il est bien accepté que, quel que soit le milieu considéré (acide, basique ou neutre), cette couche est enrichie en chrome en comparaison de l'alliage .cet enrichissement en chrome de la surface, confèrent aux aciers un comportement particulièrement résistant face a la corrosion n'est pas un phénomène spontané, ainsi le film formé a l'air et à température ambiante n'est pas enrichi en Cr .Le degré d'enrichissement en Cr dépend de nombreux paramètre ,tels que la composition de e l'alliage ,le potentiel appliqué et le temps de polarisation . L'enrichissement en chrome de la couche d'oxyde est lie à la stabilité de l'oxyde de chrome, à la plus faible mobilité du chrome dans le film et à une dissolution préférentielle du fer dans l'électrolyte .Ainsi, dans les domaines de potentiels pré-passifs et passifs, le chrome reste en surface et s'oxyde en Cr.

2.2.3. Epaisseur de la couche passive :

D'après la littérature, les couches passives formées sur les aciers inoxydables atteignent typiquement une épaisseur de 10 à 4 nm. Le potentiel et le temps de passivation sont les deux paramètres les plus utilisés pour modifier l'épaisseur de la couche passive. Des mesures éllipsométriques et coulométriques ont montré que l'épaisseur de la couche passive sur les alliages Fe-Cr et les aciers austénitiques augmente avec le potentiel de polarisation .les études de **Yang** et **Al** [15] ont montré que l'enrichissement en chrome de la couche passive est plus lent en milieu neutre que en milieu acide, voir figure III.21 [16].



FigIII.21: épaisseur de la couche passive d'un acier inoxydable [16]

III-La corrosion des structures métalliques en mer

3. Les Méthodes de prévention et les techniques de protection :

3.1. Les techniques de prévention contre la corrosion :

3.1.1. Prévention par le choix des matériaux :

Le choix du matériau doit principalement tenir compte des influences défavorables du milieu et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistants à la corrosion dans certains milieux agressifs. Et le comportement à la corrosion n'est qu'un critère [17].

Moins	L'or
	L'aluminium
	L'acier Corten
	L'acier inoxydable
	Le cuivre
	L'acier
Plus	Le zinc

➤ Les métaux sont plus ou moins sensibles à la corrosion.

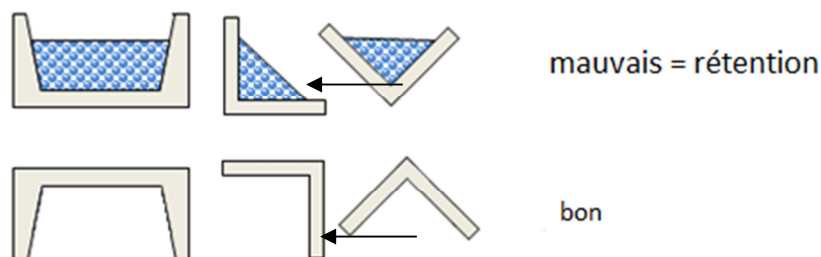
3.1.2. Prévention par la géométrie des pièces :

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons ici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter.

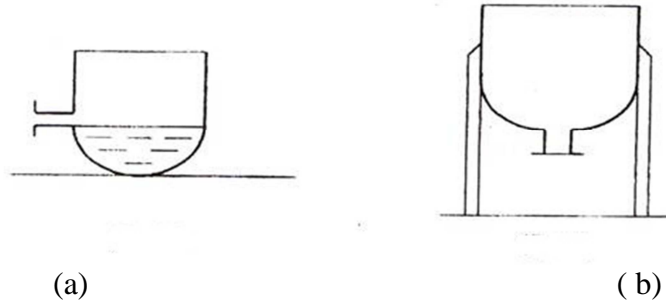
a) Corrosion en zone humide :

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau soit en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, voir figure III.22, la vidange complète des récipients. Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie.

Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation.



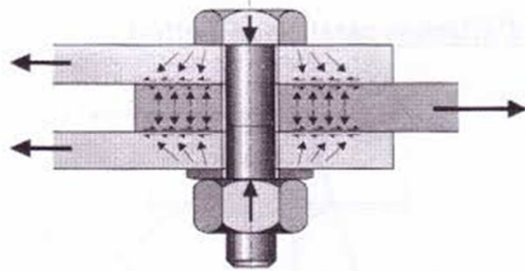
III-La corrosion des structures métalliques en mer



FigIII.22 : la prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct [17]

b) Contact entre matériaux différents :

Un contact électrolytique entre différents métaux permet la formation de piles galvaniques, causant une corrosion accélérée du métal moins noble. Par un choix adapté des matériaux, en séparant différents métaux par un isolant, voir figure 23, on évite ce type de corrosion. Dans les installations de taille importante, il n'est pas toujours possible d'isoler électriquement différents métaux. L'emploi de pièces sacrificielles, peu coûteuses et facilement remplaçables, permet de résoudre le problème dans certains cas.



FigIII.23: le contact entre matériaux différents [17]

c) Sous contraintes :

La distribution des contraintes dans une pièce influence sur sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Une forme arrondie au voisinage de la tête d'un boulon par exemple et quelques pièces métalliques, voir figure III 24.b, évite la concentration des contraintes. L'exemple que voici met en relief la diminution du risque de corrosion sous contrainte ..

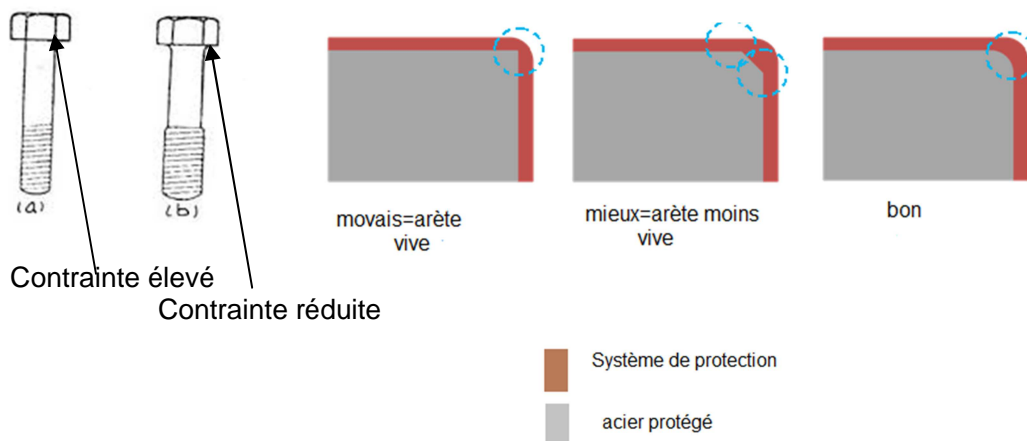


Fig III.24: la sous contraintes [17]

III-La corrosion des structures métalliques en mer

d) Écoulement des fluides :

Une conception judicieuse des canaux pour l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par érosion et de corrosion par cavitation. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction, voir la figure III.25.

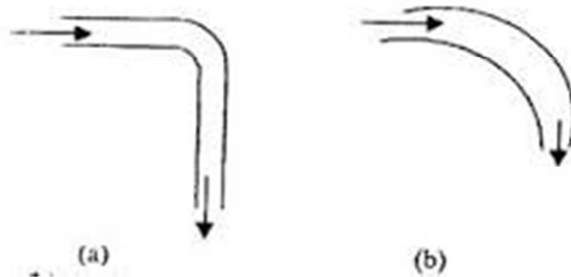


Fig III.25: Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation
(a)Formes incorrectes et (b) Formes correctes [17]

3.2. Les différents types de protection :

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs.

En effet, dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie.

La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation [18].

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci après:

- protection par inhibiteurs;
- protection électrochimique ;
- protection par revêtements

3.2.1. Passivation :

La passivation se produit habituellement naturellement sur les surfaces en acier inoxydable, mais il peut être quelque fois nécessaire de soutenir le procédé avec des traitements oxydants à l'acide, voir figure III. 26. Contrairement au décapage, aucun métal n'est enlevé de la surface pendant la passivation à l'acide. Cependant, la qualité et l'épaisseur de la couche passive se développent rapidement pendant les traitements de passivation à l'acide. Dans certaines circonstances, les procédés de décapage et de passivation se produisent par étapes (non simultanément), pendant les traitements à l'acide contenant de l'acide nitrique. L'acide nitrique passive à lui seul les surfaces en acier inoxydable. Il n'est pas efficace pour décaper les aciers inoxydables [19].

III-La corrosion des structures métalliques en mer

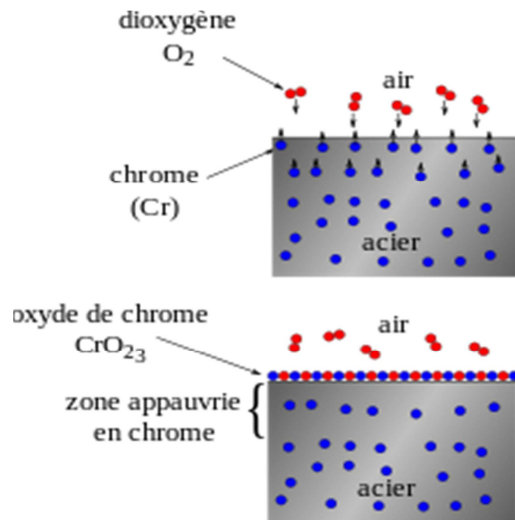


Fig III.26: la passivation [20]

3.2.2. Traitements de surface :

La corrosion étant provoquée par le contact du métal avec l'air ou avec une solution, on évite ce contact en revêtant la surface métallique d'une couche imperméable. Il existe plusieurs traitements protecteurs de ce type [20] :

a) protection physique :

On applique un revêtement non métallique: émail, peinture antirouille (à base de minium Pb_3O_4), vernis, film de matière plastique, Cette couche doit être très adhérente et recouvrir tout le métal, voir figure III.27 : la protection dure aussi longtemps que la couche de peinture perdure. Cette technique simple permet de protéger les ouvrages métalliques (ponts, pylônes électriques, ferronneries, ...).Actuellement, on dépose sur le fer un revêtement plastique permettant de réaliser des clôtures (grillage plastifié).Il arrive que la couche protectrice présente quelques défauts ponctuels, soit que le revêtement n'ait pu adhérer parfaitement au fer, soit qu'un choc ait provoqué une destruction locale de cette couche. Le fer se trouve donc à nouveau au contact du milieu corrosif. Lorsque le revêtement est non métallique, il ne peut participer à des réactions électrochimiques. Aux endroits où celui-ci a disparu, le fer est donc attaqué, comme en l'absence de protection.

III-La corrosion des structures métalliques en mer



Fig III.27: la protection physique

b) protection par une couche formée par réaction chimique :

On peut généraliser le phénomène de passivation spontané en envisageant la formation d'une couche superficielle protectrice grâce à une réaction chimique, voir figure III.28: en plongeant une pièce d'acier dans une solution chaude contenant des ions phosphatés ou de l'acide phosphorique, H_3PO_4 , on provoque l'apparition d'une couche de phosphate de fer imperméable. Cette opération, la parkérisation, est utilisée dans l'industrie automobile pour protéger les carrosseries.



Fig III.28: Protection des aciers par une couche formée par réaction chimique

III-La corrosion des structures métalliques en mer

c) Protection par un métal :

Le dépôt d'une couche d'un autre métal résiste mieux à la corrosion. Ce dépôt peut être réalisé, soit par électrolyse (chromage, nickelage, argenture, zingage, ...), soit par immersion dans un bain de métal fondu (galvanisation), voir figure III.29.

Lorsqu'il se produit une rayure sur cette couche, un micropyle se forme dans la zone où le fer a été mis à nu. Si le métal de couverture est moins réducteur que le fer (c'est le cas du nickel, déchrome, de l'étain, ...), ce dernier joue le rôle d'anode et subit une corrosion accélérée. En revanche, si le métal de couverture est plus réducteur que le fer (c'est le cas du zinc), le fer joue le rôle de cathode et reste non corrodé.



FigIII.29: la protection par métal

3.2.3. Par une anode artificielle :

Dans une micropile, le fer est corrodé là où il joue le rôle d'une anode fournissant les électrons nécessaires à la réduction des agents de corrosion, tels que le dioxygène. Pour le protéger, on constitue un circuit électrique dans lequel il joue désormais le rôle de cathode ; le fer reçoit alors un courant d'électrons, de sorte que le dioxygène est réduit à son contact sans que lui-même soit attaqué. Il suffit, pour cela, de le relier à un métal plus réducteur que lui qui subit l'oxydation à sa place. On constate qu'il y a consommation du métal de l'anode, au cours de la corrosion de celle-ci, aussi parle-t-on d'anode sacrificielle. Bien entendu, la protection du fer cessera lorsque l'anode aura été entièrement consommée, voir figure III.30. Ce type de protection est très utilisé car il est plus facile à mettre en œuvre que la protection par une couche qui demande un dépôt très adhérent, donc un traitement de surface approprié.

III-La corrosion des structures métalliques en mer

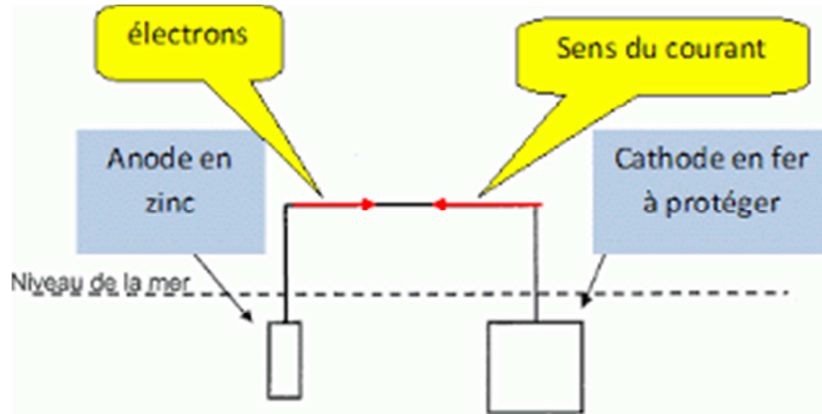


Fig III.30: la protection par une anode artificielle

3.2.4. Protection électrochimique :

a) Protection cathodique :

Le but de cette méthode est de protéger les structures immergées. Pour cela il faut éviter la réaction anodique de corrosion du fer par rapport d'électrons. La corrosion provoque une modification des paramètres physico-chimiques :

- Augmentation du pH
- Formation d'un dépôt calco-magnésien.

Donc cette méthode consiste à relier le fer à protéger au pôle négatif(-) d'un générateur électrique de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine d'immunité du fer, le pôle (+) étant relié à une anode inerte, voir figure III.31, [21].



III-La corrosion des structures métalliques en mer

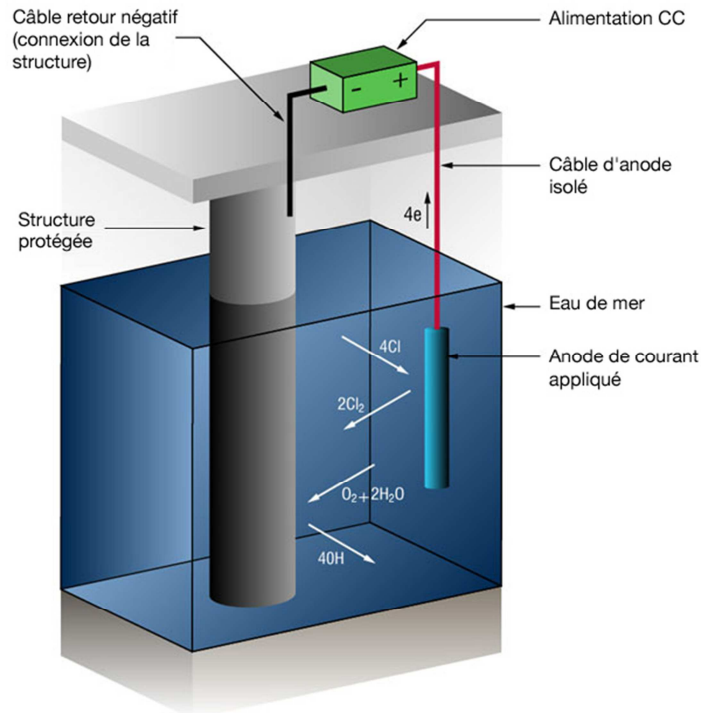


Fig III. 31: la protection cathodique

b) Protection anodique :

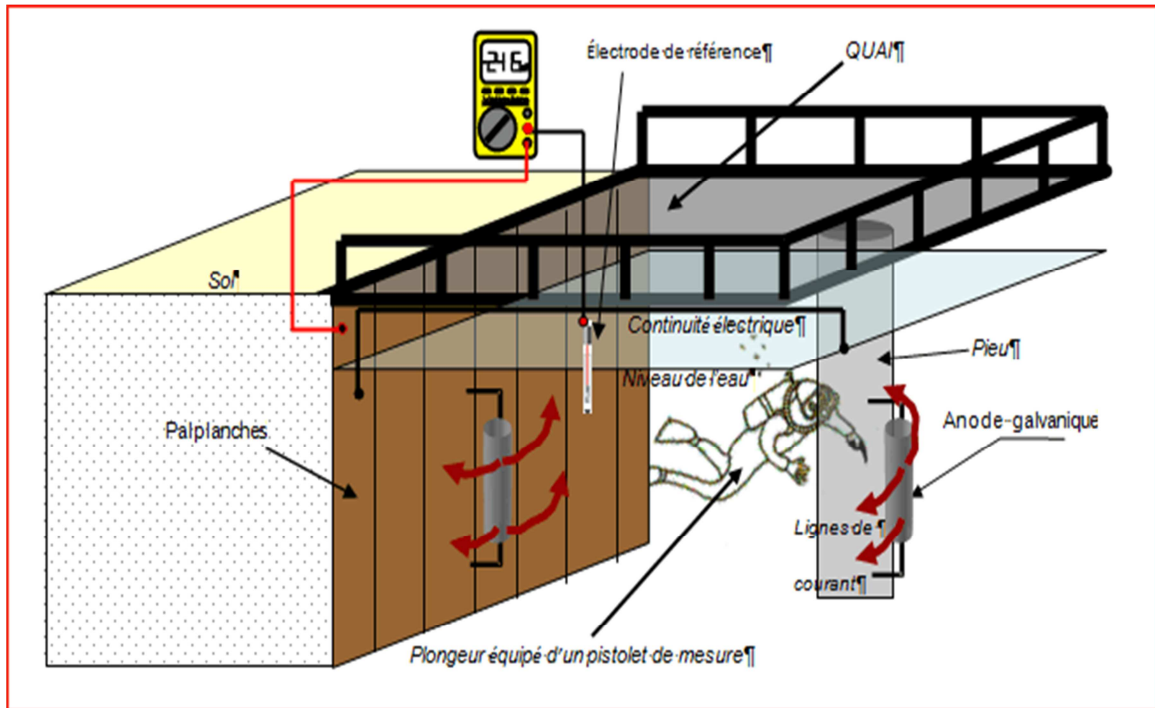
Cette fois-ci le fer est relié au pôle (+) d'un générateur de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine de passivation du fer, le pôle (-) étant relié à une cathode inerte. Ces méthodes sont beaucoup moins souples que les précédentes, voir figure III.32, [22].

➤ Mise en œuvre des anodes sacrificielles

Le principe consiste à la pose d'un élément métallique afin d'abaisser le potentiel des ouvrages :

- 1e/ Un plongeur doit nettoyer la surface du pieux,
- 2e/ Il vient souder la fixation du bas,
- 3e/ On descend l'anode. Il suffit de faire coulisser l'embout dans la fixation.
- 4e/ On soude la fixation du haut.
- 5e/ Les anodes sont entretenues tous les 10 à 20 ans selon leur exposition

III-La corrosion des structures métalliques en mer



FigIII.32 : la protection anodique

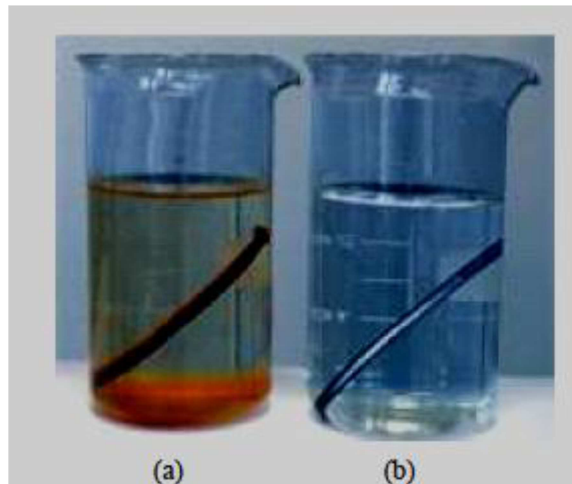
3.2.5. Protection par modification du milieu :

✓ Protection par les inhibiteurs de corrosion :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif pour ralentir ou stopper le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [18].

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration.

III-La corrosion des structures métalliques en mer



(a) sans inhibiteur de corrosion (b) avec inhibiteur de corrosion

FigIII.33 : Métal au contact d'un milieu agressif [18]

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, on va adopter la classification par réaction partielle : D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on distingue trois types d'inhibiteurs :

a) Les inhibiteurs anodiques :

Ces inhibiteurs diminuent la densité du courant partiel anodique et le déplacent potentiel de corrosion dans le sens positif .

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée .

b) Les inhibiteurs cathodiques. :

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

Autrement dit, ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

c) Les inhibiteurs mixtes :

Ces inhibiteurs, diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

3.3. Les différentes méthodes de protection de l'acier :

3.3.1. La galvanisation a chaud-méthode utilisée par metalco :

C'est un principe qui conjugue les 2 types de protection, physique par enrobage de la pièce, et chimique par apport d'un métal sacrificiel : le zinc.

La galvanisation à chaud est un procédé qui consiste à revêtir des pièces métalliques par immersion dans un bain de zinc en fusion, voir figure III.34. Les pièces traitées peuvent être en acier, en fonte grise ou ductile.

Le revêtement obtenu protège la pièce en créant une barrière physique entre le milieu extérieur et le substrat, mais aussi par protection cathodique (consommation du revêtement zinc à la place du substrat.)



FigIII.34: la protection par la galvanisation a chaud

a) Avantages de la galvanisation :

- Cette technique permet d'obtenir un enrobage total de la pièce (intérieur et extérieur), sans qu'aucune zone ne soit laissée sans protection, c'est donc de très loin la protection la plus efficace.
- Cette technique a l'avantage de la « double protection » :
 - ✚ Protection physique par enrobage.
 - ✚ Protection électrochimique (le pouvoir sacrificiel du zinc).
- L'épaisseur du revêtement est importante 70 à 80 microns.
- le revêtement est très adhérent : il se crée un alliage métallique.
- On peut estimer l'efficacité de cette protection à 30 ans en milieu urbain.

III-La corrosion des structures métalliques en mer

b) Inconvénients de la galvanisation :

- La galvanisation consiste à plonger les pièces dans un bain de zinc en fusion à 450°C, il en résulte des risques de déformation des pièces fines, on ne peut pas donc l'appliquer aux pièces type corbeilles en tôle d'acier.
- Résidus de zinc lors de la sortie de la pièce, (couleures, gratons, etc.) et irrégularités de surface dues à l'épaisseur de zinc déposée (70 à 80 microns). Ces irrégularités d'aspect inhérentes au traitement ne peuvent pas être considérées comme des défauts.
- Les trous et filetages sont obstrués par le zinc en fusion, ce qui nécessite un perçage ultérieur qui abîme.
- 4. Difficulté à peindre car il y a des risques de dégazage lors du thermo-laquage ultérieur avec apparition de bullage de surface.

3.3.2. L'électro-zingage :

L'électro-zingage en continu concerne principalement les tôles. Il est difficilement applicable à des produits finis.

L'épaisseur de zinc déposé est en moyenne de 10 microns et il est aisé de recouvrir seulement une face ou de revêtir les 2 faces d'une tôle par des épaisseurs différentes, voir figure III.35.

Contrairement à la galvanisation à chaud, il ne se forme pas d'alliages à l'interface acier-zinc. Si la propreté de la bande d'acier avant électrodéposition est satisfaisante et si la formation du dépôt s'est effectuée dans de bonnes conditions, les dépôts obtenus sont adhérents.

Procédé industriel d'électro-zingage de demi-produits :Après les opérations de dégraissage et décapage d'une bande d'acier préalablement recuite, celle-ci passe dans une série de 8 ou 16 cuves d'électrolyse. La bande d'acier est appliquée sur un rouleau conducteur constituant la cathode, les anodes solubles en zinc pur (99,99 %). Epousant la forme du cylindre conducteur, l'électrolyte circule à contre courant par rapport à la bande d'acier.

L'absence d'électrolyte au contact de la face appliquée sur le cylindre empêche son zingage. Si un zingage des 2 faces est souhaité, un retournement de la bande est effectué avant une nouvelle électrolyse. Après dépôt, la bande est rincée à l'eau, séchée puis huilée.



Fig III.35: la protection par l'électro-zingage

III-La corrosion des structures métalliques en mer

a) Avantages de l'électro-zingage :

- Cette technique est plus douce que la galvanisation, mais elle n'est appliquée que sur des tôles avant usinage
- l'électro-zingage permet le traitement des tôles fines sans déformation
- La surface obtenue est extrêmement lisse, et après peinture on obtient un aspect parfait
- Le revêtement est très adhérent

b) Inconvénients de l'électro-zingage :

- Les tôles électro-zinguées sont ensuite mises en œuvre, percées, coupées, soudées, ce qui signifie que ces opérations interrompent l'un des procédés de protection, (l'enrobage), ne subsiste alors que la protection chimique par le pouvoir sacrificiel du zinc.
- Cela nécessite de limiter au maximum ces opérations par exemple en réalisant des soudures par point plutôt que des cordons de soudure
- Epaisseur du revêtement moins importante : 15 microns

3.3.3. La cataphorèse :

La cataphorèse est une technique de peinture industrielle, employée principalement dans l'industrie automobile mais également dans les autres industries métalliques.

La cataphorèse consiste à immerger la pièce dans un bain de peinture hydrosoluble, en mettant la pièce en cathode ; (d'où le nom de cataphorèse), et en faisant migrer les particules de peintures en suspension dans le bain au moyen de courant électrique (de l'anode vers la cathode), voir figure III.36 . Les particules de peinture se déposent alors uniformément sur toute la surface de la pièce immergée. La pièce est légèrement agitée pendant l'opération qui ne dure que quelques minutes. Ensuite, la peinture est cuite au four.



Fig III.36: la protection par la cataphorèse

III-La corrosion des structures métalliques en mer

a) Avantages de cataphorèse :

- Toute la surface de la pièce est couverte, même les parties creuses et cachées, contrairement à la peinture au pistolet
- Il n'y a pas de déformation de la pièce
- La couche est fine et régulière, environ 20 microns contre 70 microns pour la peinture au pistolet. Cette finesse permet de peindre les filetages sans les boucher

b) Inconvénients de l'électro-zingage

- La résistance à la corrosion est bonne sur des surfaces planes mais très aléatoire sur les angles, soudures, grilles, etc. car il y a des problèmes d'adhérence à ces endroits délicats
- Le traitement de cataphorèse est incompatible avec le cycle de thermo-laquage, en effet Il est très difficile d'obtenir une bonne accroche de la poudre sur le support
- La protection anti-corrosion est interrompue en cas de dégradation ou de rayure.

3.3.4. La métallisation :

Il s'agit d'un procédé artisanal qui consiste à projeter manuellement au pistolet du zinc en fusion, voir figure III.37. L'efficacité de cette technique reste très aléatoire puisqu'elle dépend de la qualité de la préparation de la pièce afin d'obtenir une bonne accroche, de la complexité de la pièce avec une difficulté à traiter les angles fermés et enfin de la qualité du travail effectué manuellement et donc irrégulièrement.



Fig III.37: la protection par la métallisation

III-La corrosion des structures métalliques en mer

a) Avantages de la métallisation :

- Peut être réalisée artisanalement
- Applicable sur produits après assemblages
- Economique

b) Inconvénients de métallisation :

1. Couche de zinc peu adhérente (dégraissage insuffisant)
2. Ne traite que les surfaces extérieures et pas les corps creux
4. Nécessite impérativement au moins 4 heures de grenailage
3. Epaisseur de zinc très aléatoire (application manuelle)
4. Cumule les inconvénients de la galvanisation sans en présenter les avantages.

Conclusion

On a donc vu au travers de ce chapitre qu'il existait différentes techniques de prévention de la corrosion des ouvrages métalliques en milieu marin. On associe en général plusieurs techniques de protections afin de minimiser l'apparition de rouille (souvent peinture plus protection cathodique). C'est pourquoi il est important pour le maître d'ouvrage de bien définir et analyser les besoins afin de maintenir au mieux son patrimoine.

L'état actuel de la technique ne permet pas d'empêcher complètement la corrosion de se produire, c'est pourquoi il est nécessaire de prévoir une stratégie d'entretien de l'ouvrage. Cette notion est récente, et par conséquent il existe aujourd'hui une vraie problématique en termes d'entretien, mais surtout de réparation des ouvrages.

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal.

Selon les informations recherchées nous pouvons faire appel à l'une ou l'autre méthode ; mais du fait de la complémentarité qui existe entre elles l'expert en corrosion est souvent obligé d'effectuer le maximum d'essais afin de cerner au mieux le phénomène.

1. Les différentes méthodes d'étude de corrosion :

1.1. Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène de corrosion étant donné les informations qu'elles fournissent.

L'intérêt de ces méthodes tient au fait qu'il est possible en quelques heures de réaliser les essais dont les principes sont basés sur la mesure du courant (I) en fonction de la variation de la tension appliquée (E) à l'échantillon.

Ces méthodes ont certains avantages et inconvénients, on cite :

- Permettent d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion,
- Elles sont suffisamment sensibles pour déterminer à la fois les fortes et faibles vitesses de corrosion,
- Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire.

Il faut noter que leurs principes reposent essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique. D'où les méthodes les plus connues pour l'étude du phénomène de corrosion sont citées comme suit [23]:

- **Loi de Tafel**
- **Equation de Butler-Volmer.**

a) Loi de Tafel :

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant (i) par la relation suivante :

$$\eta = a b \log | i |$$

où **a** et **b** représentent les constantes de Tafel qui peuvent être positives ou négatives, selon que la surtension est anodique ou cathodique voir figure IV.1 suivante.

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

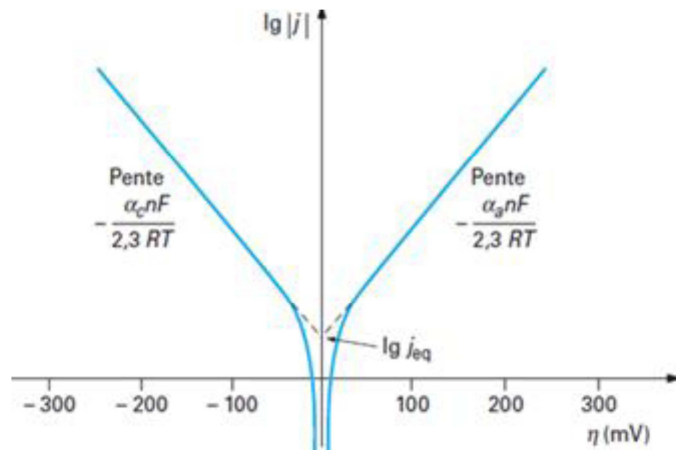


Fig IV.1 : Droites de Tafel (Coordonnées semi-logarithmiques)[23]

b) Equation de Butler-Volmer:

La corrosion étant essentiellement un phénomène électrochimique faisant intervenir des transferts de charge, pour mesurer la vitesse d'échange (transfert) de ces électrons on doit mesurer l'intensité de courant global du couple redox mis en jeu par la relation de Butler-Volmer, la figure IV.2

$$I = I^{\circ} [\exp (n\alpha\eta F/RT) - \exp ((1 - \alpha) n\eta F/RT)]$$

I° : Courant d'échange.

η : Surtension

$$\eta = E_{imp} - E_{corr}$$

Avec:

E_{imp} : Potentiel imposé.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

α et β : coefficients de transfert anodique et cathodique respectivement.

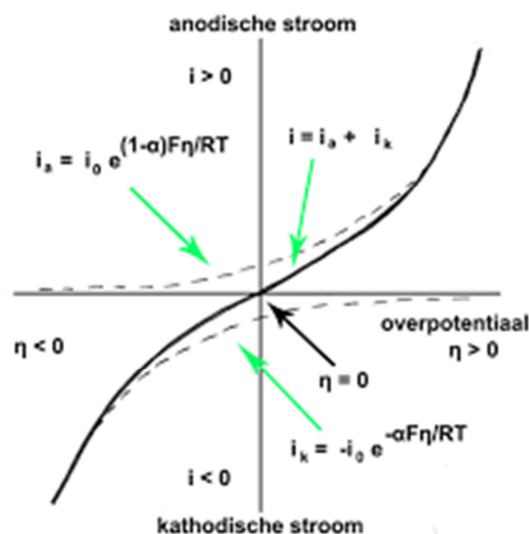


Fig IV.2 : courbe de l'équation de Butler-Volmer[23]

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

1.2. Méthode par perte de masse:

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Elle consiste à calculer la différence de masse des échantillons avant et après son exposition au milieu corrosif pendant un temps bien déterminé, ces calculs se font en plusieurs essais. La variation de vitesse subie est donnée par la relation suivante [24]:

$$m = (m_1 - m_2) / A.t$$

A : Surface d'échantillon.

m₁: Masse de métal avant l'immersion.

m₂: Masse de métal après l'immersion.

t: Temps d'immersion

Pour atteindre le but visé dans les méthodes citées dans le paragraphe précédent, des différentes expériences ont été réalisées par plusieurs chercheurs, pour cela nous avons consacré ce chapitre pour citer les divers essais comme suit

2. Les différentes expériences :

2.1. Travaux de Joseline Ntienoue :

Dans cette expérience les méthodes électrochimiques seront appliquées pour étudier le phénomène de corrosion pour l'acier inoxydable 254 SMO

2.1.1. Montage dynamique :

Pour les expériences en eau de mer en système dynamique, nous avons utilisé un dispositif de circulation, exposé à la luminosité et en milieu ambiant du laboratoire. Une photographie du montage est présentée sur la figure IV.3 suivante. [25].

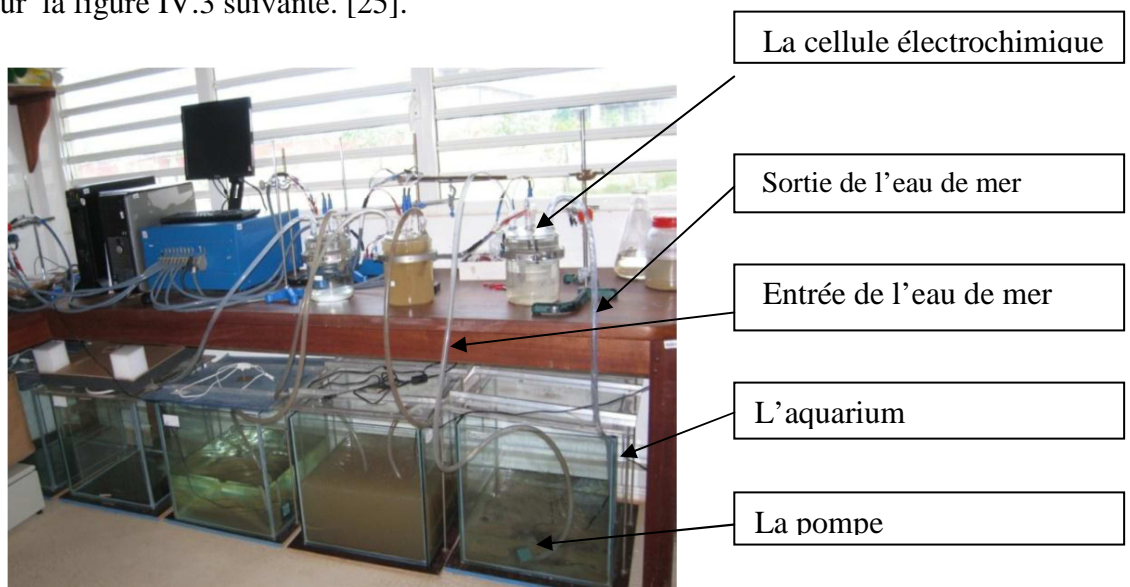


Fig IV.3 : Photographie du montage à eau de mer en système dynamique dans les enceintes [25].

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

Un "aquarium" a été rempli d'un volume de 40 litres d'eau de mer, des tuyaux en plastique relient la pompe immergée dans l'eau de l'aquarium à la cellule électrochimique (3,5 litres). La vitesse de circulation est de l'ordre de 2 L/min

Un fil de platine maintient l'échantillon et assure un contact électrique entre l'électrode et la pince crocodile. La figure IV.4 présente le montage de la cellule électrochimique en verre, d'une contenance de 3,5 litres, avec toutes les électrodes.

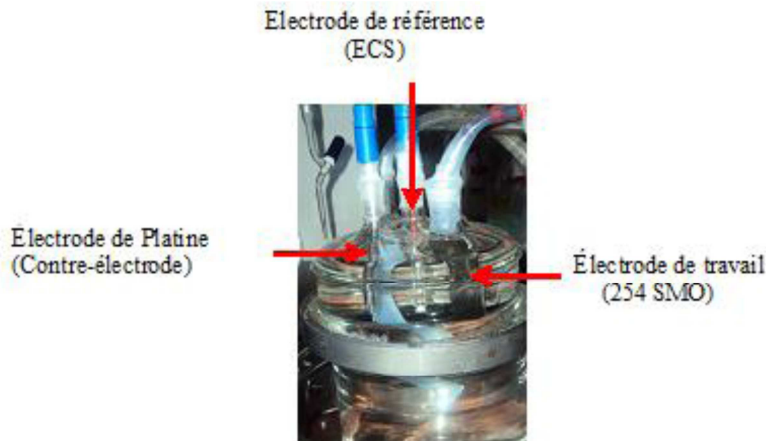


Fig IV.4 : Photographie de la cellule électrochimique en verre [25].

2.1.2. Montage statique :

Le montage dit à « eau de mer en système statique » consiste en un récipient (saladier) pouvant contenir 3 litres d'eau de mer naturelle est présentée sur la figure IV.5 suivante. Ce montage constitue également notre cellule électrochimique. La température de l'eau est celle de l'air ambiant (25°C). L'eau n'est pas renouvelée.

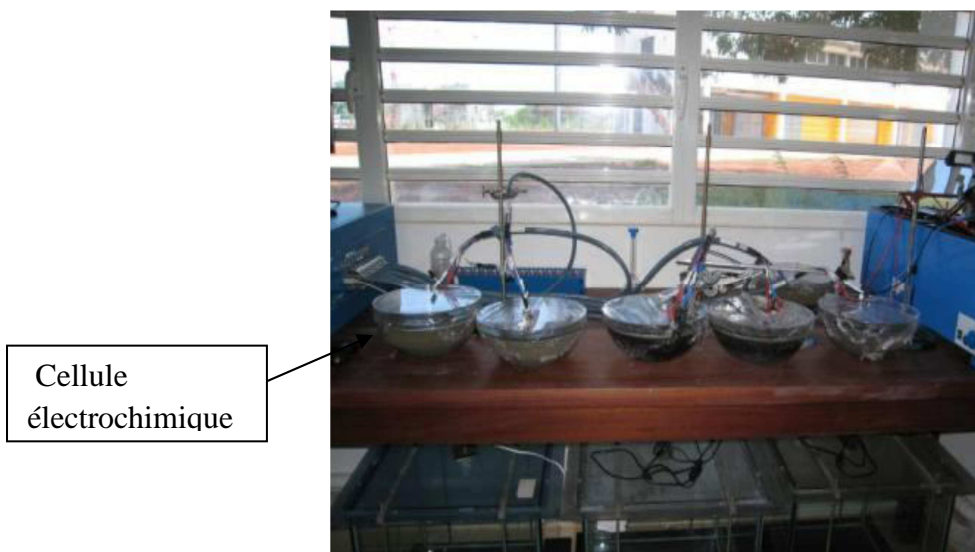


Fig IV.5 : Photographie du montage statique dit à « eau de mer en système statique » [25].

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

2.1.3. Matériaux :

a) Échantillons de laboratoire :

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé l'acier inoxydable 254 SMO d'épaisseur 1 mm et de dimension (80 x 20 mm) et du cuivre pur de dimension (50 X 50 mm) comme électrodes travail. Sur l'acier, nous avons étudié 3 états de surface différents :

- Brut d'usinage
- Poli à l'aide des papiers abrasifs de carbure de silicium (SiC) avec des grains de plus en plus fin
- Micro-structuré (5microns) par grenailage d'où l'appellation alliage "grenailé" utilisée.

L'acier "grenailé" est utilisé afin d'évaluer l'impact de l'état de la surface sur l'adhésion des biofilms. Le grenailage effectué sur l'acier consiste à la projection à grande vitesse et en continu, jusqu'à 100 m/s, de petites billes d'acier, de verre ou de céramique, sur la surface des pièces à traiter. Son avantage est qu'elle neutralise les défauts de surfaces brutes de fonderie.

La figure IV.6 montre les images des différents métaux observées à l'aide du MEBE avant immersion et le tableau IV -1- montre la composition chimique en pourcentages massiques de ces derniers. Les échantillons ont été fournis par la société CEAEA Saclay. L'électrode au calomel saturée en KCl (ECS) est utilisée comme électrode de référence. Enfin, l'électrode de platine joue le rôle de la contre électrode.

La figure IV.6.a montre quelques défauts de surface de l'acier inoxydable, après polissage, dans la figure IV.6.b on observe une surface lisse. L'acier "grenailé" présente une surface hétérogène en composition avec des zones différentes, indiquées ici en 1 et 2 -- L'hétérogénéité provient de l'accrochage irréversible de particules d'alumine liées au procédé de grenailage. Le matériau est donc en surface "biphasé". Les particules d'alumine sont réparties de façon homogène sur la surface des échantillons. Elles couvrent environ 25 à 35% de la surface. Bien que ce matériau diffère très sensiblement (en composition de surface) du 254 SMO brut ou poli, nous avons choisi d'étudier également son comportement électrochimique. La surface du métal de cuivre pur quant à elle, est homogène, voir la figure IV.6.d.

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

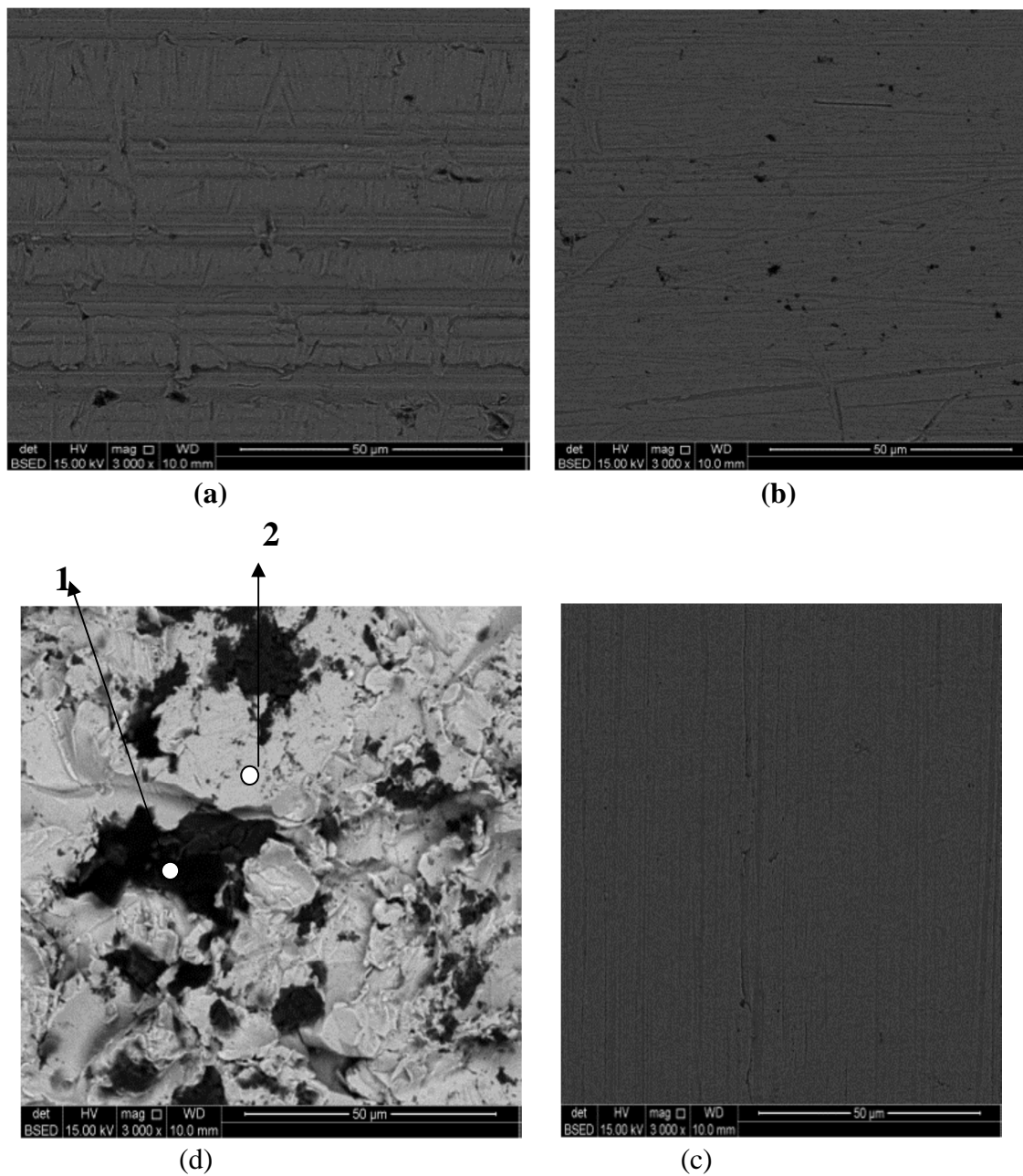


Fig IV.6 : Images observées à l'aide du MEBE de chaque métal avant immersion : a) acier inoxydable 254 SMO brute, b) acier inoxydable 254 SMO poli, c) acier inoxydable 254 SMO grenailé, d) cuivre pur. [25]

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

Tableau IV-1 : Composition chimique en pourcentage de masse des électrodes de travail

% en masse	Cu	Al	O	Ni	Cr	Mo	C	Fe	Si
254SMO (a et b)	/	/	/	16,87	20,19	6,52	1,67	54,10	0,65
254SMO grenaillé (c)	1	61,62	38,38	/	/	/	/	/	/
	2	/	/	/	16,32	20,15	6,49	2,55	53,93
Cuivre pur (d)	100	/	/	/	/	/	/	/	/

b) Échantillons pour les mesures in situ :

Les échantillons utilisés pour les suivis du potentiel d'abandon in situ sont des plaques d'aciers inoxydables 254 SMO de dimension (80x 20 x1 mm). Ces aciers diffèrent de par la nature de leur surface ("polie", "grenaillée", "brute") et également par la composition de surface concernant la surface "grenaillée". Chaque plaque est fixée au porte-échantillon en polymère. Les échantillons sont passés au préalable au bain à ultra-sons dans un mélange eau distillée/éthanol, ensuite ils sont rincés à l'eau distillée. Les photographies du montage (avant et pendant immersion) sont représentées sur la la figure IV.7 suivante.



a)



b)

Fig IV.7 : Photographies du montage a) avant immersion, b) en immersion[25]

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

2.1.4. Etude préliminaire :

Pour débiter ce travail de recherche exploratoire, nous avons procédé à un "screening" de plusieurs sites sur lesquels nous avons réalisé nos prélèvements afin d'effectuer nos différents travaux de recherche voir la figure IV.8. a et b).

Les eaux prélevées sont ramenées en laboratoire et utilisées comme électrolytes dans nos différentes études électrochimiques (l'acier inoxydable 254 SMO brut est l'électrode de travail). Après avoir relevé les mesures du pH des eaux des 5 sites, l'évolution du potentiel de d'abandon en fonction du temps a été suivie sur 1 mois dans la figure IV.10 .La localisation des sites et les différentes valeurs de pH sont indiquées dans le tableau IV.2.

Tableau IV-2 : Localisation et valeurs de pH pour chaque eau de mer non stérile

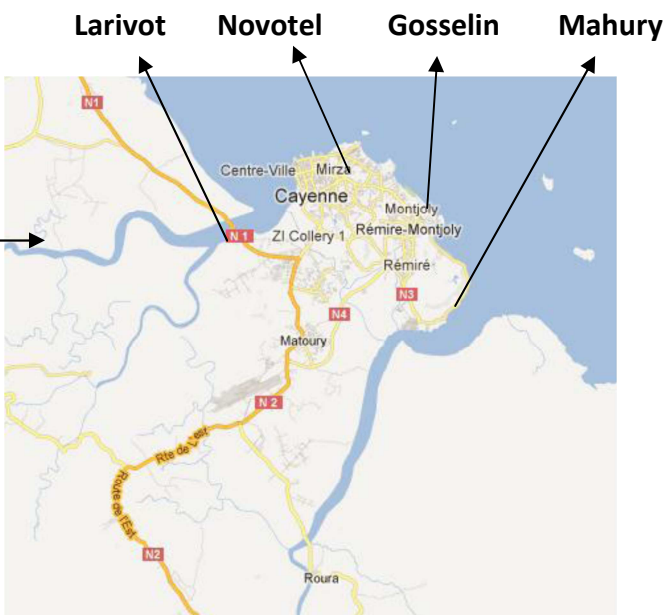
Eaux	Localisation	pH
Crique Gabriel (CG)	35 km à l'Est de Cayenne (rivière)	5,2-5,3
Gosselin (G)	Route des plages à Rémire- Montjoly (plage)	7,3-7,4
Novotel (N)	3 Km du coeur de Cayenne (plage)	7,4-7,6
Mahury (M)	20 Km au sud de Cayenne (embouchure)	7,7-7,9
Larivot (L)	Embouchure de la rivière de Cayenne sur la rive droite (fleuve)	7,9-8,1

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

Guyane Française



a)



b)

Fig IV.8 : Localisation des différents sites de prélèvements pour le screening ; a) carte de la Guyane, b) zoom sur la zone encadrée en noire [25]

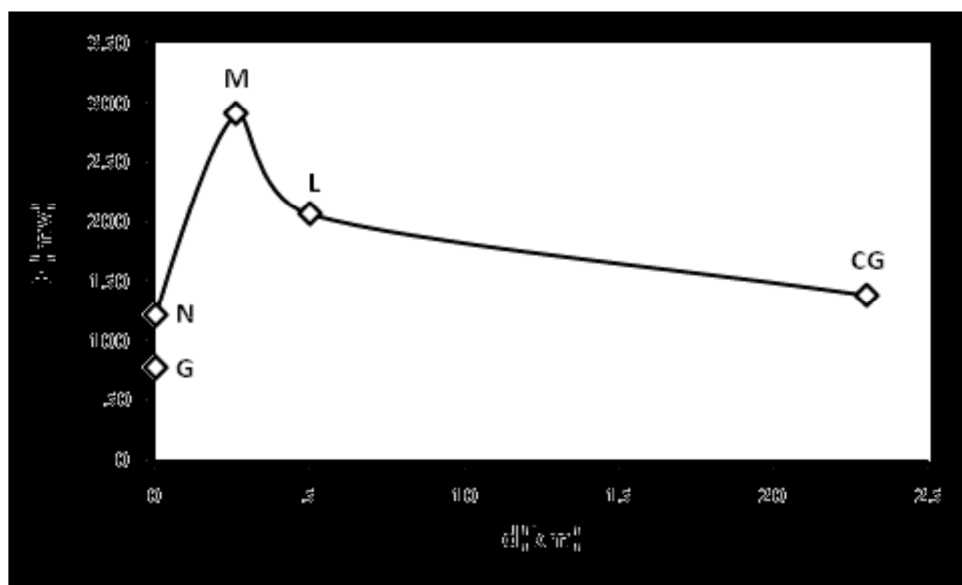


Fig IV.9 : Graphe du potentiel d'abandon en fonction de la distance d en km séparant chaque site de prélèvement du front de mer [25]

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

Le suivi de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps pour l'acier inoxydable immergé dans les 5 différents milieux aqueux dans la figure IV .10 indique que le potentiel évolue au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur stable vers le septième jour pour l'ensemble des expériences. Certains chercheurs ont montré que l'immersion d'échantillons d'acier inoxydable dans les eaux naturelles entraîne une augmentation de potentiel jusqu'à des valeurs comprises entre +189 et 450 mV/ECS .

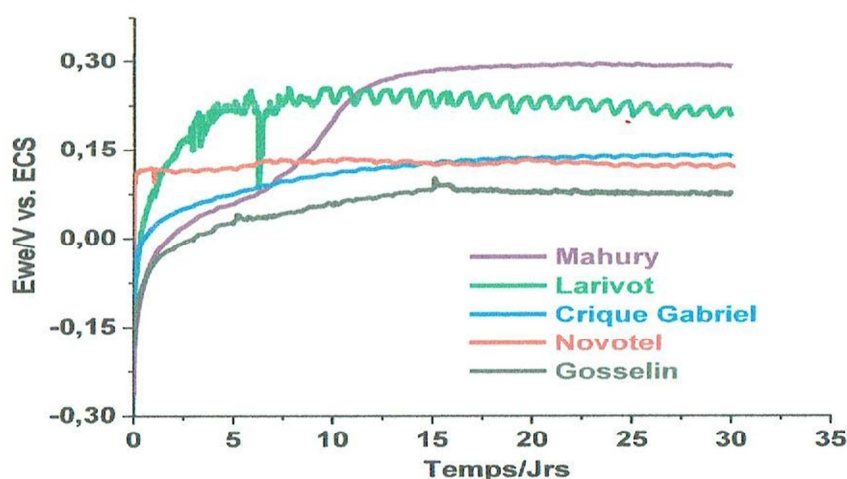


Fig IV.10 : Suivi de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps pour l'acier inoxydable 254SMO brut immergé dans les 5 différents milieux [25]

❖ Interprétation des résultats :

Les eaux du Mahury et du Larivot présentent des valeurs de potentiel d'abandon pour l'acier inoxydable 254 SMO proches de celles de la littérature voir la figure IV .10. C'est sur la base de ce critère que nous avons sélectionné ces 2 eaux pour nos travaux de recherche ; leurs valeurs de pH (7,7 - 8,1) sont également proches de celles de l'eau de mer naturelle (tableau IV - 2-).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons effectué des analyses physico-chimiques des eaux de mer collectées sur les deux sites de prélèvement sélectionnés. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire des Moyens Analytiques de Cayenne (LAMA) à l'IRD de Guyane.

Une fois les eaux de mers analysées, le comportement électrochimique des échantillons d'acier inoxydable bruts immergés dans chacune de ces eaux a été étudié, par le biais de plusieurs méthodes :

- mesures du potentiel d'abandon au cours du temps ;
- mesures d'impédances électrochimiques ;
- polarisation linéaire et voltammétrie cyclique.

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

Les expériences sont réalisées à la température ambiante du laboratoire (25°C) cf.

De nombreuses études ont montré que le comportement électrochimique des aciers inoxydables en eau de mer naturelle est modifié par l'établissement d'un biofilm à sa surface : le potentiel d'abandon s'en trouve notamment augmenté. Les explications fournies, restent souvent incomplètes et controversées. Il apparaît toute fois que les mécanismes mis en jeu sont complexes comme peut l'être le biofilm lui-même.

a) Influence du milieu d'immersion :

Afin d'étudier l'impact de l'adhésion du biofilm sur l'acier inoxydable 254 SMO et l'influence du milieu d'immersion, un suivi du potentiel d'abandon a été réalisé pendant une durée d'environ un mois, dans les eaux de mers préalablement prélevées sur les 2 sites choisis (Mahury et Larivot) et ramenées en laboratoire. Les échantillons d'acier sont immergés en parallèle dans les milieux non stériles et dans les mêmes milieux, préalablement stérilisés à l'autoclave.

L'observation de la figure IV .11 montre que les valeurs du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO augmentent après un délai de 4 à 5 jours au contact de l'eau de mer naturelle non stérilisée, jusqu'à atteindre respectivement environ +300 mV pour le Mahury et +180 mV pour le Larivot. En milieu stérile les potentiels d'abandon sont stables, constants et proches à environ +80 mV pour le Mahury et +50 mV pour le Larivot. Cela montre que les compositions chimiques des 2 milieux étudiées (qui varient sensiblement) n'a que peu d'influence sur le comportement de l'électrode. On constate à l'opposé une différence notable du potentiel d'abandon entre les 2 milieux non stériles. Les biofilms sont donc à l'origine de l'augmentation du potentiel d'abandon. Ce qui tend à montrer que les biofilms ont probablement des compositions différentes dans les 2 milieux étudiés.

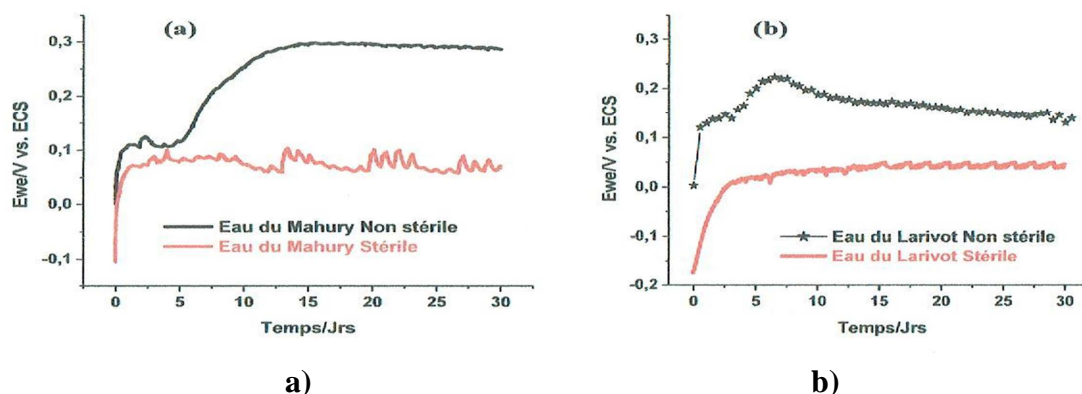


Fig IV.11 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO brut en eau du Mahury (a) et en eau du Larivot (b) [25]

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

❖ Interprétation des résultats :

Pour ces deux eaux de mer naturelle, le potentiel en milieu non stérile est supérieur à celui obtenu en milieu stérile. Nos résultats sont donc en accord avec ceux de la littérature. Des micrographies de la surface des aciers immergés en milieux stériles et non stériles sont présentées sur la figure IV .12, on note la présence des bactéries dont la taille est de quelques micromètres (μm).

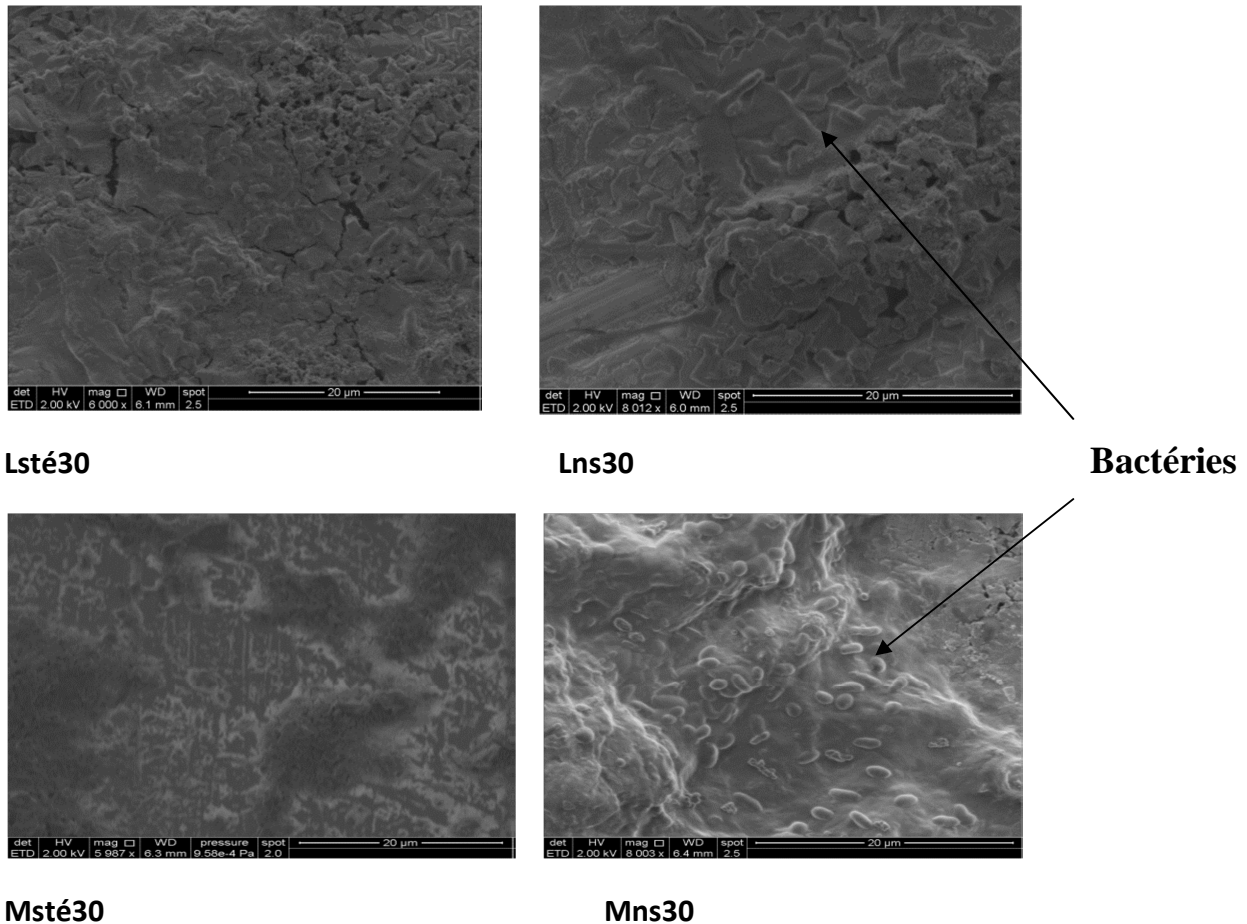


Fig IV.12 : Observation du biofilm au MEBE, sur l'acier inoxydable 254 SMO brut immergé dans les 2 milieux étudiés avec Lsté30 et Msté30 (acier après 30 jours d'immersion pour le Larivot et le Mahury stérile respectivement), Lns30 et Mns30 (acier après 30 jours d'immersion dans le Larivot et le Mahury non stérile respectivement) [25]

b). Influence des saisons :

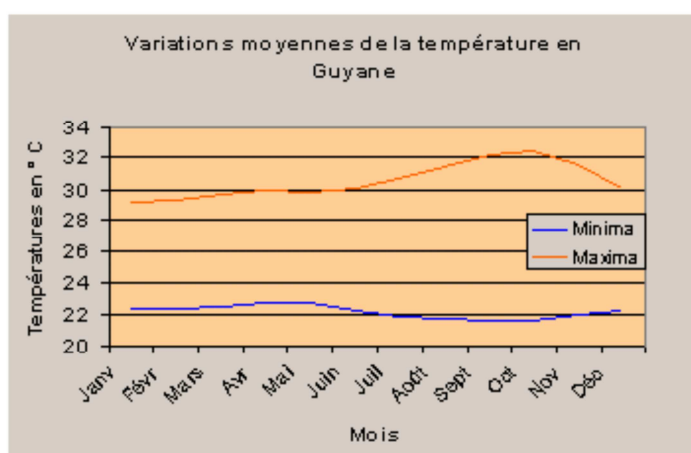
En Guyane on distingue quatre types de saisons. Une grande saison sèche qui va de mi-juillet à mi-décembre. Puis vient une petite saison des pluies, de mi-décembre à février. Le mois de mars fait quant à lui figure de petite saison sèche (qui contient toutefois des précipitations non négligeables). Enfin, une grande saison des pluies se déroule d'avril à mi-juillet.

La figure IV .13 montre la variation moyenne de la température et de la pluviométrie moyenne en Guyane Française figure IV .13 . a , b respectivement). La température varie entre 21 et 33 °C, et la

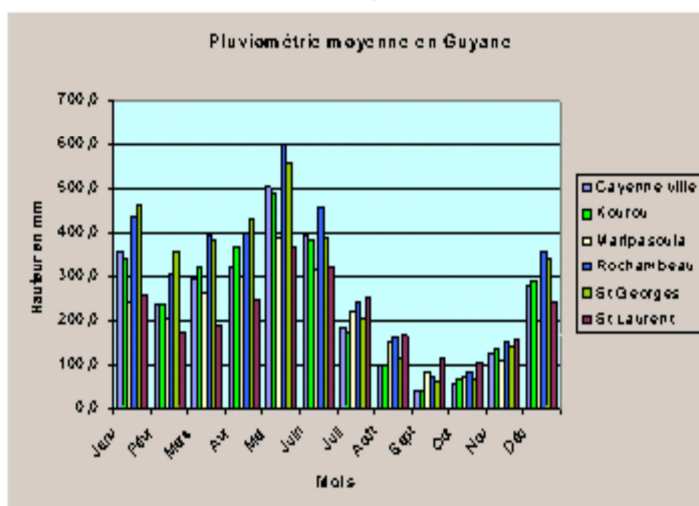
Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

pluviométrie reste plus importante au voisinage de la ville de Cayenne où les travaux de recherche sont réalisés.

L'histogramme de la figure IV .14 présente la variation du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO en fonction des saisons (sur 3 expériences pour chaque saison). Les mois indiqués sont : mars (petite saison sèche), Mai (grande saison de pluie), Juillet (début saison sèche) et Novembre (fin grande saison sèche). Le potentiel d'abandon de l'acier inoxydable immergé dans l'eau du Mahury varie entre +230 et +315 mV, tandis que celui de l'acier inoxydable immergé dans le Larivot varie entre +130 et +242 mV. Quel que soit la saison le potentiel d'abandon en milieu Mahury reste supérieur à celui en milieu Larivot.



a)



b)

Fig IV.13: a) Variation moyenne de la température – b) pluviométrie moyenne en Guyane Française (données Météo-France) [25]

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

❖ Interprétation des résultats :

Durant le mois de Juillet (au début de la saison sèche), on observe des valeurs de potentiel plus élevées dans les deux milieux d'études. Les plus petites valeurs de potentiel sont observées lors de la grande saison des pluies pour les deux milieux. En ce qui concerne les valeurs de potentiel obtenues

en période intermédiaire (mars et novembre), elles sont sensiblement proches pour le Mahury et pour le Larivot. Il semble donc que les saisons aient un impact sur l'évolution du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable.

Néanmoins une évolution similaire du potentiel d'abandon vis-à-vis des périodes de prélèvements. La différence entre les valeurs des potentiels d'abandon des 2 milieux considérés en fonction des saisons sont difficilement explicables à ce stade de l'étude. Des expérimentations complémentaires (telles que les mesures d'impédance électrochimique) sont nécessaires pour envisager une interprétation des résultats.

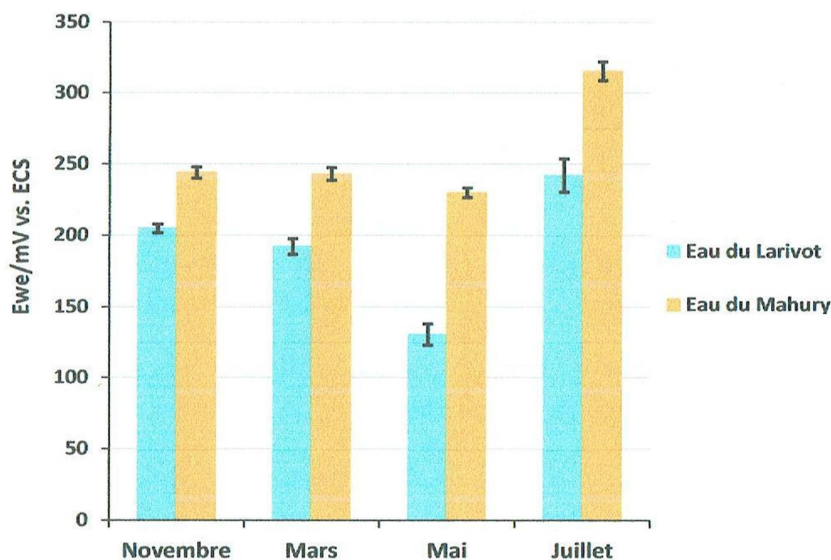


Fig IV. 14: Variation du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO brut en fonction des saisons [25]

c) Influence de la lumière :

Certains chercheurs ont montré que l'immersion d'échantillons d'acier inoxydable 304 dans une eau de rivière souterraine présenterait une augmentation de potentiel d'abandon plus importante en conditions éclairées (biofilm contenant des algues) que dans l'obscurité (biofilm uniquement bactérien). Ils ont conclu que les micro-algues photosynthétiques sont capables, par leur production d'oxygène à une échelle locale, d'augmenter le courant de réduction de O_2 et par conséquent entraîner une augmentation du potentiel d'abandon. Il a été aussi montré que certaines diatomées photosynthétiques en particulier, peuvent générer une hausse du potentiel d'abandon d'environ +200 mV.

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

Certains chercheurs ont mesuré le potentiel lors d'alternances jour/nuit et ont montré que le potentiel varie entre les conditions éclairées et les conditions obscures : le potentiel prend une valeur plus élevée le jour que la nuit et explique que cette influence serait liée à la présence d'algues photosynthétiques au sein du biofilm. Ainsi la production d'O₂ se produisant en présence de lumière influence la réaction cathodique, en créant des pressions partielles importantes en dioxygène à proximité de l'électrode.

La figure IV .15 présente les valeurs du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO en fonction de l'éclairage. Les tests en présence de lumière signifient qu'ils ont été réalisés dans une salle éclairée par la lumière du jour, tandis qu'en absence de lumière signifie qu'ils ont été réalisés dans une salle obscure. La durée de l'immersion des échantillons d'acier inoxydable 254 SMO fut d'un mois.

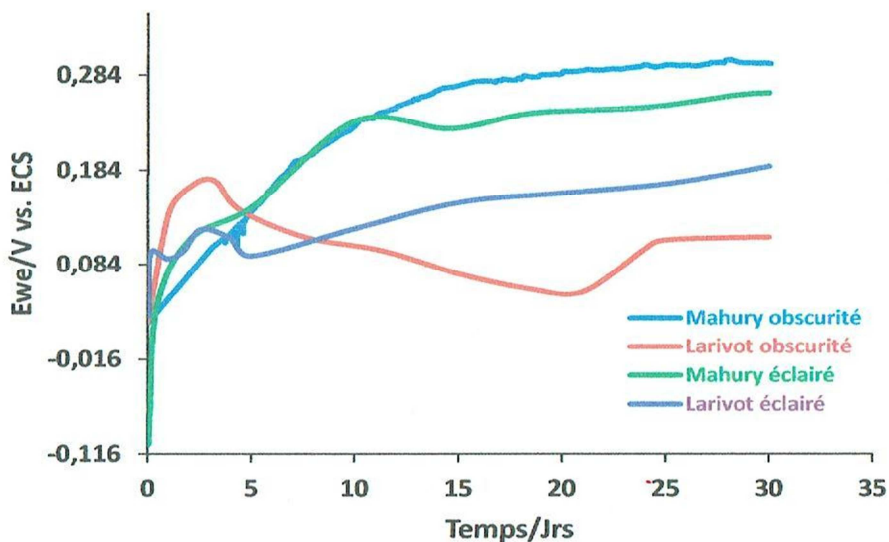


Fig IV.15 : Evolution du potentiel d'abandon en fonction de l'éclairage pour l'acier 254SMO brut immergé dans les deux eaux de mer (Mahury et Larivot). [25]

❖ Interprétation des résultats :

Quel que soit l'éclairage (absence ou présence de lumière) le potentiel d'abandon de l'acier en Mahury est plus élevé que le potentiel d'abandon de l'acier en Larivot. On remarque que l'acier inoxydable immergé dans l'eau de mer du Larivot présente un potentiel supérieur en présence de lumière. L'acier inoxydable immergé dans la l'eau du Mahury présente un potentiel inférieur en présence de lumière. Ce constat montre que le biofilm présent à la surface de l'électrode agirait de manière différente en présence de lumière et qu'il serait donc possible que les 2 milieux conduisent à la colonisation par des populations microbiennes différentes. Néanmoins, les valeurs (avec ou sans lumière) restent au bout de 30 jours relativement proches (probablement dans un intervalle de variabilité acceptable s'agissant du vivant) ; des expériences complémentaires devront être menées couplées à des observations afin

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

de conclure sur le rôle ou non de la lumière vis-à-vis de la colonisation de la surface. La population microbienne présente dans le Larivot pourrait ne pas être la même que celle présente dans le **Mahury**

d) Influence de la date de prélèvement en fonction de la marée :

Afin de voir la corrélation qui pourrait exister entre les marées et la composition chimique de chaque eau de mer, sur le potentiel d'abandon de l'acier, des expériences ont été réalisées pendant le mois de mars (petite saison sèche).

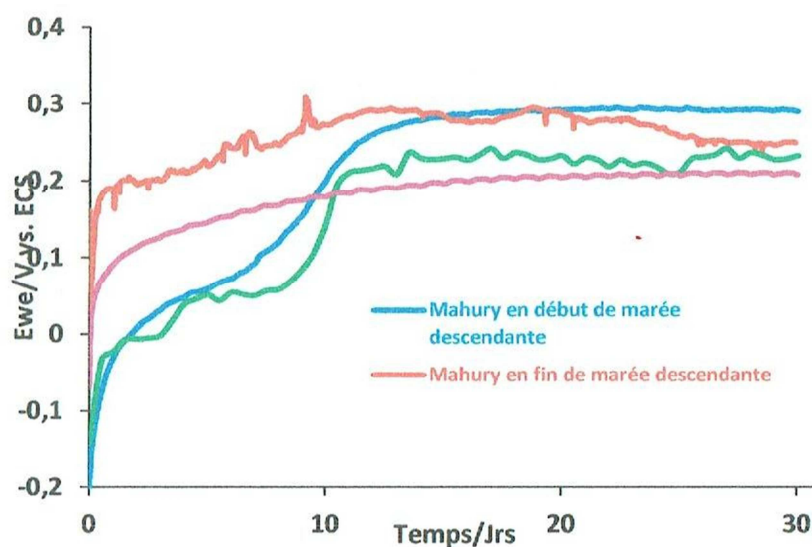


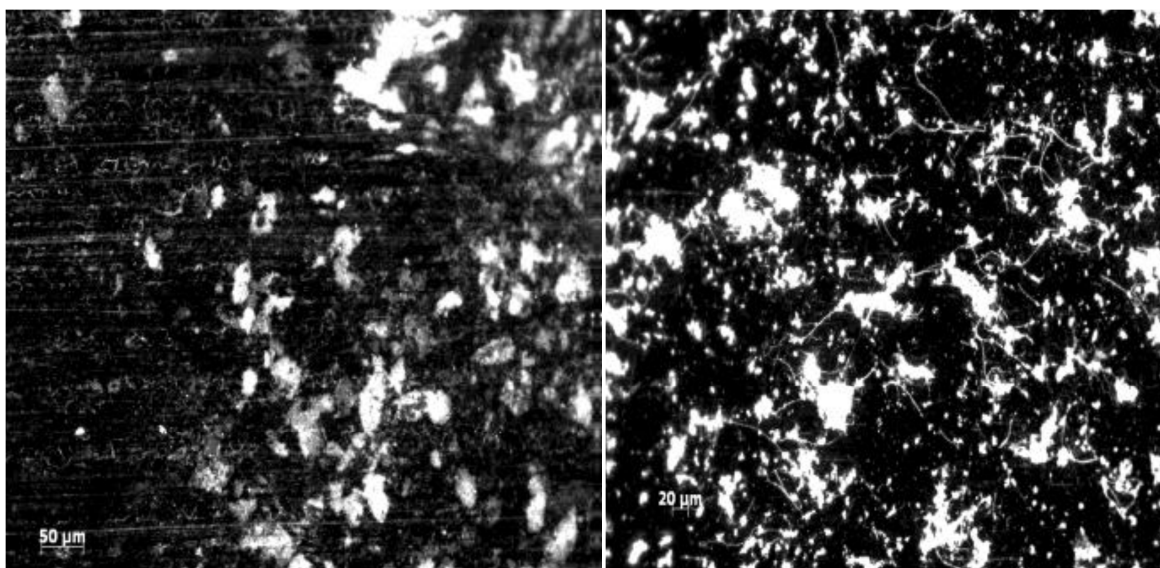
Fig IV.16: Suivi du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO brut en fonction des dates de prélèvement [25]

❖ Interprétation des résultats :

Les prélèvements de nos différentes eaux de mer ont été menés chaque fois le même jour et à la même marée. Les expériences ont duré 30 jours. La figure IV.16 présente le suivi du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO en fonction des dates du prélèvement des eaux du Larivot et du Mahury. Il ressort de cette figure d'une part que les valeurs de potentiel obtenues en milieu Mahury sont supérieures à celles obtenues en milieu Larivot et d'autre part, légèrement plus élevées en début de marée descendante qu'en fin de marée descendante. Les valeurs de potentiels sont toutefois très proches à l'issue des 30 jours d'expérience, ce qui laisse (encore une fois) penser que les biofilms présents semblent peu affectés, par la variation des concentrations en sels dans les divers électrolytes étudiés.

La figure IV.17 réalisée en microscopie à épifluorescence montre une colonisation de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en fonction de la date de prélèvement. Celle-ci semble plus importante lorsque l'eau a été prélevée à marée montante, figure IV.17 .a

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.



a)

b)

Fig IV.17 : Observations de la surface d'échantillon d'acier a) à marée montante et b) à marée descendante après 2 semaines d'immersion dans l'eau du **Mahury**. [25]

e). Influence du montage expérimental et du volume :

Le volume de l'eau de mer en système dynamique utilisé est de 40 litres et celui de l'eau de mer en système statique 3 litres. Le tableau IV.3 présente la moyenne (m) et l'écart type (σ) sur les valeurs de potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO brut obtenues en fonction du montage. Plusieurs expériences pour chaque milieu ont été menées.

Tableau IV. 3 : Moyennes et écarts types sur les valeurs de potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO en fonction du montage à 30 jours, L : Larivot et M : Mahury

	Montage dynamique (40 Litres)		Montage statique (3 Litres)	
	Moyenne(m)	Ecart type (σ)	Moyenne (m)	Ecart type (σ)
Potentiel d'abandon (L) en mV	192	13	95	11
Potentiel d'abandon (M) en mV	289	16	162	21

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

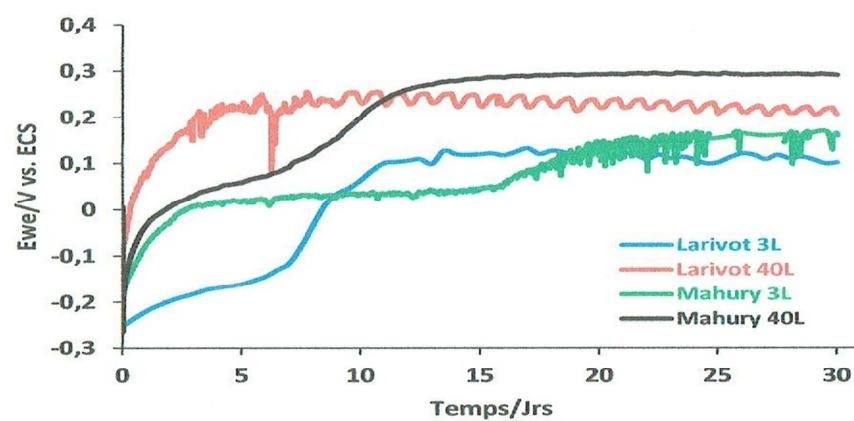


Fig IV.18 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO brut en fonction du volume et du montage expérimental. [25]

❖ Interprétation des résultats :

Dans tous les cas, on note une augmentation du potentiel avec le temps d'exposition. On obtient des valeurs de potentiel d'abandon plus élevée avec un grand volume (40L). La différence entre les valeurs de potentiel en montage dynamique et montage statique est de +100mV environ à 30 jours, voir figure IV.18 .Le montage expérimental utilisé (volume + type de montage) semble jouer un rôle sur l'évolution du potentiel d'abandon de l'acier immergé en laboratoire.). Il est logique de penser que les nutriments présents en plus grande quantité dans le volume de 40L permettent au biofilm de croître avec moins de stress et probablement de "durer" plus longtemps . Le montage dynamique proposerait une réserve en nutriment se rapprochant de celle du terrain et à ce titre, il apparait donc plus représentatif des réalités du terrain.

f) Influence de la composition chimique du milieu :

De manière à analyser sans l'effet du biofilm, les expériences ont été menées en eau de mer artificielle dépourvue de microorganismes marins, et en eau de mer naturelle. L'étude comparative a permis de dissocier l'effet dû à la composition chimique du milieu, des conséquences de l'activité métabolique des micro-organismes peuplant le biofilm.

Le suivi du potentiel d'abandon de l'acier 254 SMO immergé en eau de mer artificielle, eau distillée, et eau distillée avec ajout de 30g de NaCl (513 mmole/l en ion chlorure), eau du Mahury non stérile et stérile (325 mmole/l en ion Chlorure) est présenté sur la figure IV.19 . Compère et al. Démontrent que le potentiel d'abandon de l'acier inoxydable est clairement plus élevé en milieu eau de mer naturelle (présence des biofilms) comparativement à une eau de mer artificielle, et le même constat a été démontré dans nos expérimentations sont dans le tableau IV- 4.

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

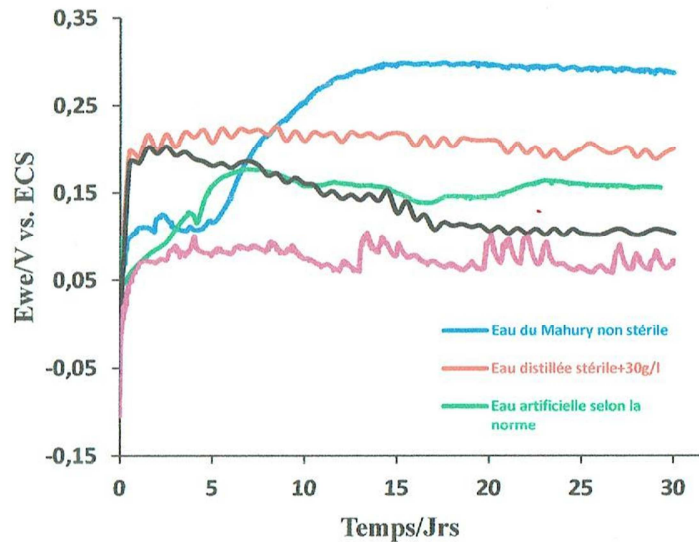


Fig IV.19 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO en fonction du temps dans les différents milieux d'immersion. [25]

Tableau IV-4 : Valeurs du potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 254 SMO en fonction du temps dans les différents milieux d'immersion :

	Eau du Mahury non stérile	Eau distillée stérile + 30g NaCl	Eau distillée stérile	Eau artificielle selon la norme	Eau du Mahury stérile
Ecorr vs. ECS (mV)	+287	+200	+155	+104	+73

g). Remarques d'ordre général sur l'étude préliminaire :

➤ L'étude préliminaire nous a permis de confirmer un certain nombre de points présents dans la littérature :

- L'augmentation du potentiel d'abandon (anoblissement) en milieu non stérile est constatée, elle évolue entre +120 et +250 mV par rapport au milieu stérile suivant le milieu et les conditions expérimentales. Ces observations sont en bon accord avec la littérature.

- La période nécessaire à l'obtention d'un biofilm mature (qui néanmoins évolue toujours en épaisseur et en composition par la suite) varie de 4 et 8 jours suivant les conditions expérimentales comme cela est référencé pour des cas expérimentaux similaires dans différents publications.

Chapitre IV : Travaux expérimentaux réalisés autour des structures métallique en milieu agressif.

- L'étude préliminaire nous a permis de conclure sur un certain nombre d'autres points.
 - Le potentiel d'abandon est systématiquement plus élevé pour les expérimentations menées dans l'eau du Mahury surtout en milieu non stérile. Cela tend à montrer que les biofilms à l'origine de l'anoblissement sont probablement différents en composition (bactéries différentes) dans les deux milieux d'étude. L'éloignement du front de mer a peut être un rôle sur les populations bactériennes.
 - Le montage dynamique paraît plus proche d'une expérimentation in-situ.
 - L'étude préliminaire ne nous a pas permis de conclure sur les points suivants (des expérimentations complémentaires devront être menées).
 - Il semble qu'il y ait un effet « saison » si on se fie aux variations du potentiel d'abandon. La composition du biofilm varie-t-elle suivant les saisons ? Le biofilm est-il moins actif ?
 - Le rôle de la lumière semble confirmer la présence de 2 biofilms différents sur l'électrode pour les deux milieux étudiés.
- Enfin, l'étude préliminaire nous a permis de constater que travailler sur le vivant entraîne une variabilité importante des résultats. Ce qui nous conduira par la suite, outre le fait de procéder de façon méticuleuse aux expérimentations, de répéter nos expérimentations plusieurs fois.

Chapitre VI : travaux expérimentaux réalisés autour des structures métalliques en milieu agressif

2.2. Travaux d'organisation des produits de corrosion dans le cas d'aciers faiblement alliés immergés en eau de mer naturelle :

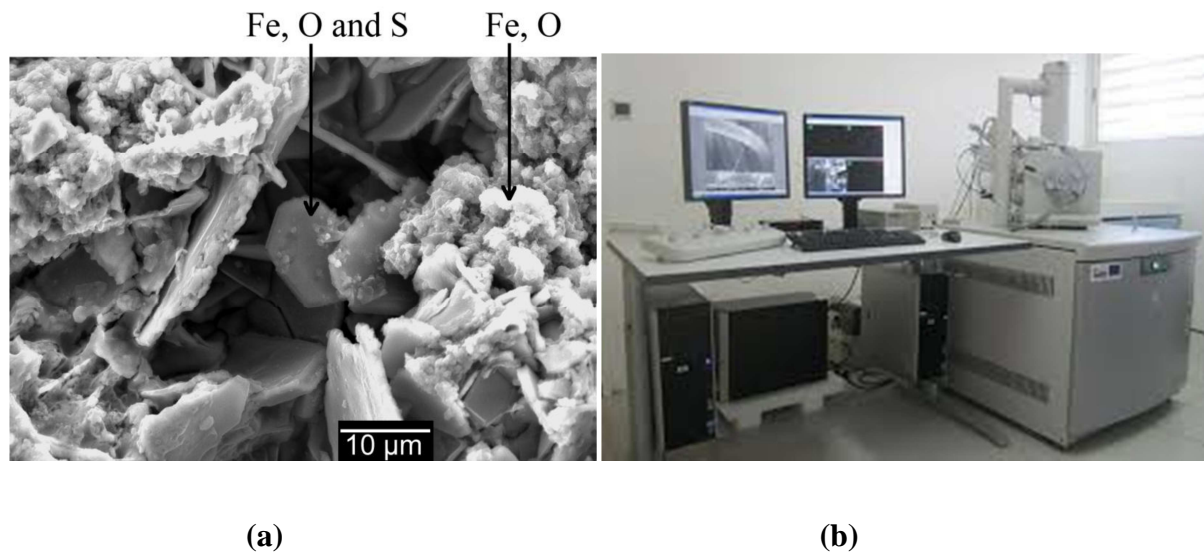
On considère généralement que la couche de produits de corrosion formée sur acier en milieu marin est constituée de deux strates principales. La strate externe, en contact avec l'eau de mer, est décrite en général comme peu adhérente. Elle est de couleur rouge brique/brun et constituée principalement d'oxyhydroxydes ferriques (goethite et lépidocrocite). La strate interne, fine et adhérente, est de couleur noire et contient notamment de la magnétite. En 1999, **Bousselmi et coll.** [08] observent la présence d'une troisième couche, intermédiaire, constituée de rouille verte sulfatée. En vertu des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique, cette couche jouerait un rôle important dans la limitation du transport de matière entre le métal et le milieu [08].

En 2000, **Memet**[30] décrit la chronologie de formation des produits de corrosion sur des structures en acier au carbone immergés en milieu marin. Une première couche d'oxyhydroxydes ferriques poreuse se forme rapidement et tend à s'épaissir. Après 3 mois, une couche de magnétite se forme à l'interface métal/couche externe (oxyhydroxydes) et forme une barrière limitant l'apport d'oxygène à la surface du métal. Entre 6 et 21 mois, l'organisation des produits de corrosion change et les strates sont désorganisées. Il semble y avoir dislocation des strates, ce qui provoque l'oxygénation et donc l'oxydation de la magnétite en oxyhydroxydes ferriques.

Cette stratification a été décrite plus complètement en 2003 via l'analyse de couches de rouille formées sur acier après 25 ans d'immersion. Une strate de rouille verte sulfatée a été observée au dessus des couches de magnétite et d'oxyhydroxydes ferriques, donc plutôt en partie externe de la couche de rouille. Une photographie prise lors des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) est présentée sur la figure VI.44 b.

On y distingue clairement des cristaux en forme de plaquettes hexagonales, voir la figure VI.20 a. L'analyse élémentaire effectuée conjointement a montré que ce composé était constitué de fer, d'oxygène et de soufre. Elle a donc confirmé les analyses Raman ayant démontré la présence de RV (SO₄²⁻). L'influence de bactéries marines dans le processus de formation de ces produits de corrosion a été envisagée. Une des hypothèses émises implique la réduction de Fe(III) en Fe(II) par des bactéries ferri-réductrices (BFR).

Chapitre VI : travaux expérimentaux réalisés autour des structures métalliques en milieu agressif



FigVI.20: Image prise au MEB montrant des cristaux hexagonaux de RV (SO_4^{2-}) au sein de la strate externe de la couche de rouille d'un acier après 25 ans en milieu marin. [08]

Certaines expérimentations sur site portuaire ont permis d'observer le développement d'une couche interne de sulfure de fer, clairement associé à la colonisation de la couche de rouille par des BSR.

Les travaux récents de la thèse de S. Pineau, impliquant une analyse multitechniques détaillée du système, ont abouti à une description plus fine de la couche de rouille.

En réalité, lorsque le métal est immergé dans un milieu naturel, la notion de « couche de rouille », définie en première approche comme clairement distincte du milieu environnant, doit être reconsidérée. Il semble que la couche de produits de corrosion ne constitue pas une barrière compacte isolant le métal du milieu. De par son importante porosité, cette couche constitue une zone particulière où les produits de la corrosion du fer vont coexister avec des espèces minérales solides ou dissoutes, des composés organiques issus de l'activité biologique et des micro-organismes provenant du milieu extérieur. La couche de rouille formée sur un acier immergé en milieu marin, colonisée par une grande variété d'espèces bactériennes, constitue ainsi un écosystème particulier, différent du milieu environnant. Cette étude a porté sur des échantillons immergés de 6 à 12 mois en différentes zones de différents sites portuaires.

Dans tous les cas, la couche de rouille a montré, comme décrit dans les travaux précédents, une stratification en deux parties. La partie externe orangée est effectivement constituée d'oxyhydroxydes ferriques tandis que la partie interne s'est avérée essentiellement constituée de rouille verte sulfatée et de sulfure de fer. La magnétite est également présente, comme reportée dans les travaux antérieurs, mais ne constitue pas un produit majoritaire de la corrosion à ce stade. Il est intéressant de noter que seule la combinaison de plusieurs techniques d'analyse, appliquée à une couche de rouille strictement protégée de l'action oxydante de l'oxygène, permet de décrire complètement le système. Le sulfure de fer n'a pas

Chapitre VI : travaux expérimentaux réalisés autour des structures métalliques en milieu agressif

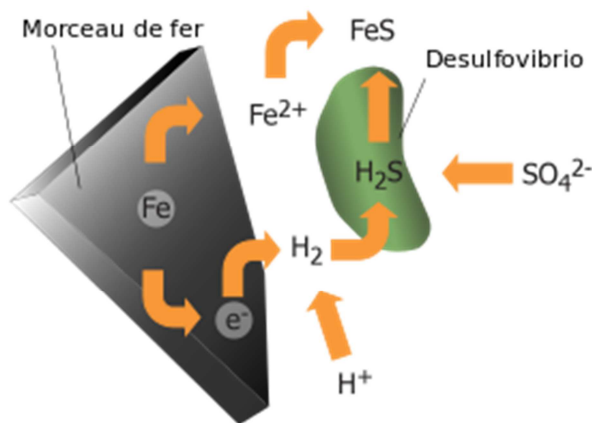
exemple été détecté que par le biais de la micro-spectroscopie Raman. Ils' agit en effet de la mackinawite nanocristalline, qui ne donne qu'un faible signal en diffraction des rayons X.

La présence systématique de sulfures de fer sur les échantillons, indépendamment de la zone et du port considérés indique que l'influence des BSR est un trait général de la corrosion marine et non une particularité.

La thèse de **S. Pineau** [08] est aussi la première étude où des techniques de biologie moléculaire ont été appliquées à la caractérisation de bactéries associées à des couches de rouille. Elles ont notamment permis de montrer que les BSR se trouvaient principalement en zone interne, associées à la rouille verte sulfatée et aux sulfures de fer. Elles ont en outre permis de montrer que les dépôts de corrosion accueillait une importante diversité bactérienne, voir figure VI.21.

Ainsi, l'influence des bactéries sur le processus de corrosion marine semble inéluctable. Par conséquent, les mécanismes de la corrosion marine des aciers ne peuvent être décrits sans que soit prise en compte la dimension biologique du processus. Ils impliquent manifestement des interactions entre la physico-chimie du fer et les métabolismes bactériens, voir figure VI.22.

Différentes études récentes ont ainsi porté sur les interactions mettant en jeu les oxyhydroxydes ferriques, qui peuvent être réduits en RV (SO_4^{2-}) et celles mettant en jeu RV (SO_4^{2-}) elle-même, qui peut servir de réservoir de sulfate aux BSR. Ces travaux montrent que RV(SO_4^{2-}) pourrait jouer un rôle important dans les mécanismes de la biocorrosion des aciers en milieu marin.



FigVI.21: Corrosion dans des conditions anaérobies provoquées par des bactéries du genre *Desulfovibrio* . [08]

Fig VI.22 : bactéries sulfato - réductrices . [08]

Chapitre VI : travaux expérimentaux réalisés autour des structures métalliques en milieu agressif

2.3. Travaux réalisés selon la méthode par mesure de perte masse [L. Sail1, F. Ghomari1, A. Bezzar1, A.Khelidj4]:

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion des aciers, les essais gravimétriques se basant sur les mesures de perte de masse (Apostolopoulos et al.2006) sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique afin de déterminer l'efficacité inhibitrice du produit testé. Nous avons donc testé l'effet de l'inhibition du phosphate de sodium (Na_3PO_4) dans deux milieux différents : le milieu 1, simule le milieu marin de la méditerranée (3% de NaCl) (Gedvillo *et al.* 2006) et le milieu 2, milieu d'hydroxyde de calcium saturé $\text{Ca}(\text{OH})_2$ simule la solution des pores du béton (Duprat *et al.* 1983) contaminés par les chlorures [26].

Dans le souci de s'assurer de la fiabilité des mesures réalisées, il a été préconisé de faire des essais préliminaires avec un taux de répétitivité jusqu'à six fois. Les résultats ont montré que la procédure arrêtée est tout à fait reproductible, les écarts type calculés sont de l'ordre de 0,02.

2.3. 1.Méthode par mesure de perte de masse:

La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important ; la vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température constante égale à 25° C [26].

La vitesse de corrosion est calculée par la formule suivante :

$$V = \frac{M}{S \cdot t} \text{ (mg/h.cm}^2\text{)} \quad [1]$$

Où, ΔM ($M_1 - M_2$) représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t égal à 24h. S , est la surface du métal exposée à la solution d'étude. Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$P (\%) = \left(\frac{V - V_{\text{inhib}}}{V} \right) \times 100 \quad [2]$$

V et V_{inhib} représentent respectivement les vitesses de corrosion

V et V_{inhib} représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur.

2.3.2. Conditions expérimentales :

✓ Milieux d'étude :

Nous avons testé l'effet de l'inhibition du phosphate de sodium (Na_3PO_4) dans deux milieux différents :

- le milieu 1 : eau distillée + NaCl à 3%
- le milieu 2 : eau distillée + NaCl à 3% + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à Saturation

Chapitre VI : travaux expérimentaux réalisés autour des structures métalliques en milieu agressif

✓ Choix du matériau :

Afin de réaliser les mesures gravimétriques, nous avons effectué des essais sur un acier usiné préalablement sous forme de pièces circulaires de $\varnothing 27 \pm 2$ mm et d'épaisseur 2 ± 0.2 mm dont la composition est consignée sur le tableau VI.5. Ces pièces sont soumises à un polissage à l'aide d'une polisseuse Mecapol P230 à vitesse 400 t/m, au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1000 grades successivement. Ensuite, elles sont rincées à l'eau distillée, dégraissées à l'acétone et séchées à l'aide d'un séchoir électrique avant d'être utilisées pour les tests de perte de masse (Benali *et al.* 2007) [26].

Tableau.VI. 5 : Composition de l'acier testé

Eléments chimiques	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
Composition (%)	0.259	0.271	1.25	0.0127	0.0402	0.05	0.01
Eléments chimiques (%)	Ni	AL	Cu	V	Su	Fe	
Composition (%)	0.114	0.00363	0.29	0.0685	0.0177	97,65	

✓ Matériel Nécessaire :

Les essais de perte de masse sont d'une mise en oeuvre simple, l'appareillage nécessaire pour effectuer ces mesures de perte de masse comporte [26] :

- une balance analytique (à précision de quatre chiffres après la virgule),
- un pH mètre qui sert à indiquer le pH et la température de la solution testée à t initiale et t après 24 h,
- un Thermostat de marque Haier permet de maintenir l'électrolyte à température constante $T = 25 \pm 0.2^\circ \text{C}$, où on introduit 18 béchers de 100 ml ;

Le volume de l'électrolyte est de 50 ml dans chaque test. Deux concentrations sont étudiées.

Le nombre d'essais du programme expérimental réalisé, est comme suit :

- 12 essais sans inhibiteurs pour voir la répétitivité des résultats,
- 07 concentrations pour chaque inhibiteur (voir plus si nécessaire),
- 03 essais pour chaque concentration dans un même milieu.

Chapitre VI : travaux expérimentaux réalisés autour des structures métalliques en milieu agressif

✓ Procédure expérimentale :

Après avoir préparé les pièces pour les mesures de la masse initiale (polissage, rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone, séchage, détermination du diamètre et épaisseur de chaque pièce), on procède à la pesée soit **M1**; ensuite à la préparation des solutions électrolytiques avec les concentrations destinées des inhibiteurs. Le pH des solutions est mesuré après étalonnage de l'appareil. La pièce est ensuite rincée en position inclinée dans le bécher qui contient 50 ml de la solution à traiter, et on ferme le bécher hermétiquement. Les béchers sont ainsi introduits dans le bain thermostaté à $T = 25^{\circ} \text{C}$, Voir figure VI.23.

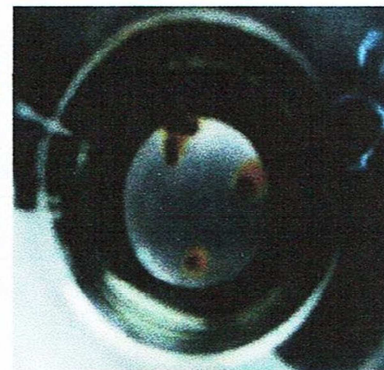
Après 24h, on verse de l'eau distillée dans des boîtes de pétri numérotées, ensuite on retire les béchers du thermostat, voir Figure VI.24 . On rince la pièce à l'eau distillée, on la brosse avec de l'acétone sans oublier de mesurer le pH de la solution, on sèche les pièces à l'aide d'un séchoir électrique et enfin on procède à la pesée de la pièce, soit **M2** [26].



Fig VI.23 :Béchers immergés dans le thermostat



Fig VI. 24 :Etat des solutions après 24h



FigVI.25 :Etat de la pièce après 24h

Inhibition de la corrosion : évaluation gravimétrique[L. Sail1, F. Ghomari1, A. Bezzar1, A.Khelidj4]

Chapitre VI : travaux expérimentaux réalisés autour des structures métalliques en milieu agressif

✓ Résultats et Discussions :

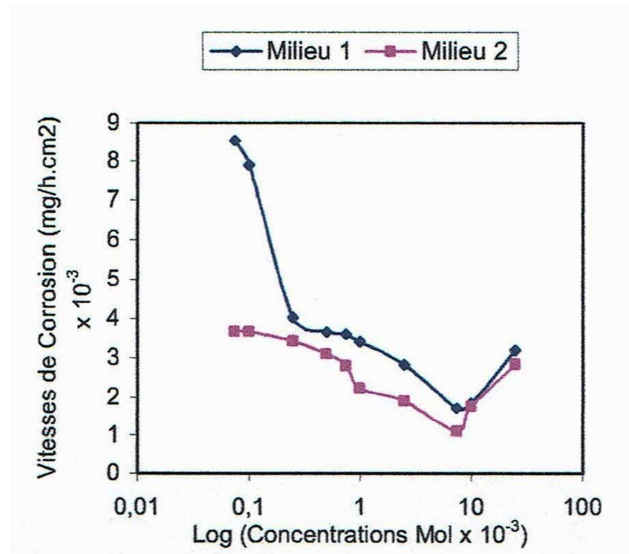
a) Vitesses de Corrosion :

L'évolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des concentrations en inhibiteur est illustrée pour chaque milieu dans le tableau VI. 6.

Tableau VI. 6 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des concentrations en inhibiteur.

Conc. inhib. (Mol/l)	Milieu 1		Milieu 2	
	Vc moy .10 ⁻³ (mg/h.cm ²)	P (%)	Vc moy . 10 ⁻³ (mg/h.cm ²)	P (%)
0	8,67	/	4,44	/
7,5.10⁻⁵	8,55	1,44	3,68	17,00
1.10⁻⁴	7,91	8,82	3,67	17,12
2,5.10⁻⁴	4,03	53,54	3,43	22,64
5.10⁻⁴	3,66	57,81	3,11	29,84
7,5.10⁻⁴	3,60	58,50	2,81	36,49
1.10⁻³	3,42	60,55	2,23	52,03
2,5.10⁻³	2,84	67,26	1,91	56,98
7,5.10⁻³	1,72	80,17	1,10	75,22
1.10⁻²	1,85	79,48	1,76	60,36
2,5.10⁻²	3,20	63,10	2,85	35,81

Chapitre VI : travaux expérimentaux réalisés autour des structures métalliques en milieu agressif



FigVI.26 :Evolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations du phosphate de sodium dans les deux milieux.[26]

La figure VI.26 montre que la vitesse de corrosion diminue progressivement en fonction des concentrations du phosphate de sodium jusqu'à atteindre une valeur de concentration optimale qui est $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$. La valeur maximale de l'efficacité inhibitrice du phosphate de sodium a été évaluée respectivement à 80% et 75% pour le milieu 1 et le milieu 2.

Aussi, l'efficacité inhibitrice maximale du phosphate de sodium dans le milieu 2 est légèrement inférieure à celle déterminée dans le milieu 1. Dhouibi *et al* ont montré en 2007, qu'en milieu simulant le béton contaminé par les ions chlorures, les phosphates empêchent la corrosion par piqûre lorsque leur teneur est égale à la concentration en chlorures. L'effet inhibiteur est partiellement dû à l'alcalinité du milieu ($\text{pH} = 11$ à $12,6$) et à la formation de couches protectrices qui sont des mélanges de phosphate ferrique insolubles et de Fe_2O_3 (Bensoltane, 2005) [26].

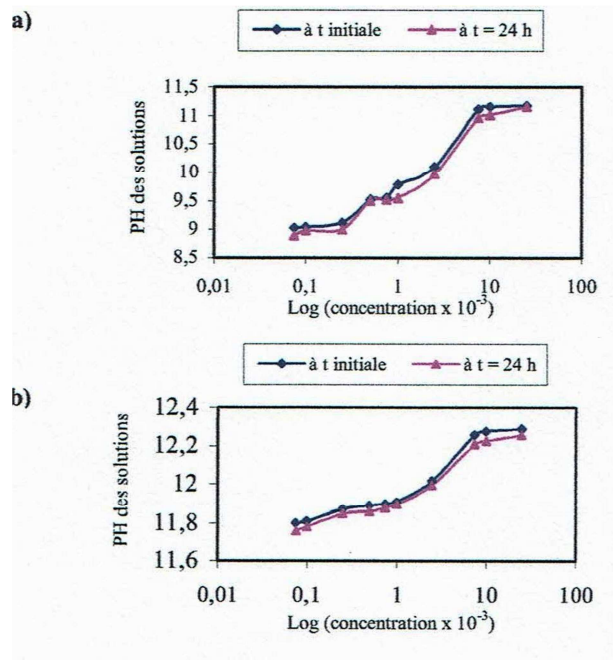
b) Ph :

L'évolution du pH des solutions traitées en fonction des concentrations du Phosphate de sodium est consignée pour chaque milieu dans le tableau VI. 7.

Chapitre VI : travaux expérimentaux réalisés autour des structures métalliques en milieu agressif

Tableau VI. 7 : Evolution du pH en fonction des concentrations du phosphate de sodium dans les deux milieux d'étude.

Conc. inhib. (Mol/l)	Milieu 1		Milieu 2	
	pH à t0	pH à t24h	pH à t0	pH à t24h
0	8,97	8,72	11,78	11,77
$7,5 \cdot 10^{-5}$	9,02	8,75	11,8	11,77
$1 \cdot 10^{-4}$	9,05	8,88	11,81	11,78
$2,5 \cdot 10^{-4}$	9,12	9,00	11,87	11,85
$5 \cdot 10^{-4}$	9,52	9,51	11,89	11,86
$7,5 \cdot 10^{-4}$	9,55	9,52	11,9	11,88
$1 \cdot 10^{-3}$	9,78	9,55	11,91	11,9
$2,5 \cdot 10^{-3}$	10,09	9,97	12,02	12,00
$7,5 \cdot 10^{-3}$	11,11	10,97	12,26	12,21
$1 \cdot 10^{-2}$	11,15	11,02	12,28	12,23
$2,5 \cdot 10^{-2}$	11,17	11,15	12,29	12,26



FigVI.27 : Evolution du pH en fonction des concentrations du Phosphate de Sodium a) pour le milieu 1, b) pour le milieu 2.

[26]

Chapitre VI : travaux expérimentaux réalisés autour des structures métalliques en milieu agressif

Le pH des solutions traitées a été pris directement à t initiale et à t 24h après l'étalonnage de l'appareil. Les plages de variation du pH dans le milieu 1 s'insèrent dans l'intervalle de 8,75 et 11,17 tandis que dans le milieu 2, le pH varie entre 11,77 à 12,29, voir figVI.27 .

L'initiation de la corrosion débute lors de la destruction de la surface du métal rapidement, ce qui engendre la présence de plusieurs points de corrosion (corrosion par piqûre), visibles -à la fin des essais- sur la surface des pièces exposées au milieu 1 en l'absence d'inhibiteur ,voir figureVI.25.

La cinétique de la corrosion, d'après la figure VI.26, influe sur le pH des solutions.

On distingue dans les deux milieux étudiés que le pH à 24h diminue légèrement par rapport au pH à t initiale, ceci suite à la présence des produits de corrosion qui changent l'état de la solution finale. De plus, on remarque un changement du pH à C0 (sans inhibiteur) et C ($2,5 \times 10^{-3}$) qui est du essentiellement à la nature basique du Phosphate de Sodium. En effet, l'action de l'ion de phosphate PO_4^{3-} sur l'effet de l'inhibition de l'acier étudié est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature (Duprat *et al.* 1983). L'effet inhibiteur est partiellement du à l'alcalinité du milieu (pH entre 11 et 12.1). Les ions phosphates interviennent directement pour inhiber les réactions anodiques de corrosion et favoriser la formation de couches protectrices grâce à des composés mixtes insolubles avec les ions de fer (Bensoltane, 2005) [26].

C) Interprétation des résultats :

L'étude entreprise pour mesurer l'efficacité du Phosphate de sodium en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier plongé dans deux milieux différents, l'un corrosif et l'autre alcalin a permis de retenir les enseignements suivants :

- Le phosphate de sodium a marqué une bonne efficacité inhibitrice, cette conclusion a été signalée avant même d'entamer le calcul des vitesses de corrosion et ceci est lié à l'état des solutions après 24h d'immersion (pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-3}$). La vitesse de corrosion diminue en fonction de l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur jusqu'à atteindre une valeur optimale qui est la concentration optimale.
- L'effet inhibiteur de l'ion PO_4^{3-} a été révélé dans les deux milieux testés. Dans le milieu 1, l'efficacité inhibitrice atteint la valeur de 80% à une concentration de $7,5 \times 10^{-3}$ en addition du phosphate de sodium; tandis que dans le milieu 2, cette valeur est de 75%, à la même concentration.
- Le pH des solutions traitées a été pris directement à t initial et à t 24h après l'étalonnage de l'appareil, les plages du pH dans le milieu 1 s'insèrent dans l'intervalle de 8,45 à 11,17; dans le milieu 2, le taux du pH varie entre 11,76 jusqu'à 12,29. L'effet inhibiteur est partiellement du à l'alcalinité du milieu corrosif (pH entre 11 et 12.1). Les ions phosphates interviennent directement pour inhiber les réactions anodiques de corrosion et

Chapitre VI : travaux expérimentaux réalisés autour des structures métalliques en milieu agressif

favoriser la formation de couches protectrices grâce à des composés mixtes insolubles avec les ions de fer.

- Cette étude a mis en évidence que l'ion PO_4^{3-} joue un rôle important dans le processus global de l'inhibition. L'action inhibitrice des phosphates est admise dans le cas de la lutte contre la corrosion de l'acier dans des milieux neutres et des milieux simulant les pores du béton contaminé par les chlorures.
- Les mesures de perte de masse sont la première étape de l'étude de l'efficacité inhibitrice d'un produit puisqu'elle nous donne une première indication sur la fiabilité de l'inhibiteur dans la solution électrolytique. Cependant, des mesures électrochimiques s'avèrent nécessaires, afin de mieux illustrer le mécanisme de l'inhibition et définir ainsi les différents paramètres de corrosion.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons cité les diverses méthodes de calcul ainsi que les expériences réalisés par les différents chercheurs dans le but de bien expliquer et de mieux éclaircir le phénomène de corrosion.

Conclusion générale

La corrosion des structures métalliques en mer se manifeste sous différentes formes qui résultent de plusieurs mécanismes. Chaque mécanisme de corrosion (aération différentielle, couplage galvanique, bio corrosion ou corrosion acide) peut être favorisé par les conditions du milieu ambiant en contact avec la structure tel que la salinité, la teneur en oxygène dissous, les salissures et le PH. Les observations relevées sur différentes structures mettent en évidence des zones préférentielles de développement de la corrosion. La zone des basses eaux avec des dégradations aboutissant à des perforations ou des déchirures des palplanches ou tubes en acier est le siège de corrosion par aération différentielle qui souvent se combine à une activité bactérienne localisée sur des surfaces réduites. Dans la zone des éclaboussures la perforation des têtes de pieux peut entraîner des dommages sévères atteignant les armatures du béton de la structure portée.

Afin de mieux comprendre le phénomène de corrosion plusieurs expériences ont été réalisés en se basant sur divers méthodes dans le but d'identifier et d'éclaircir les principales ressources et les résultats de ce fléau.

Le milieu qui environne l'acier implique le taux de corrosion et le degré de protection requis ; l'accessibilité justifie le type de prévention de la corrosion adopté.

Le choix du système de protection repose sur le principe d'une parfaite isolation de la structure (film de peinture) ou celui d'une protection active (protection cathodique). Le système de peinture pour les zones accessibles et hors d'eau, doit remplir la double fonction de protection passive (couches primaires riches en métal) et de séparation du métal et de l'électrolyte (impermeabilité et continuité du film de peinture). Pour les zones immergées seule une protection cathodique correctement dimensionnée peut arrêter la corrosion et éviter le développement d'activités bactériennes.

Pour éviter les formations de couples galvaniques par assemblage bimétallique, des dispositions constructives ou une parfaite isolation de la jointure reste la meilleure protection à adopter.

En effet, la cinétique et la distribution surfacique des zones de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui méritent un examen particulier pour la compréhension du mécanisme de dégradation. Ceci permettra de mieux cibler et adapter les opérations préventives et curatives.

D'après l'étude bibliographique que nous avons effectuée, nous pouvons conclure que la protection par différents techniques donne une meilleure résistance pour les structures métalliques en milieu marin.

En perspectives, l'étude du comportement de la couche passive en milieu acide, ainsi que le calcul de la durée de vie de cette dernière pourraient faire l'objet d'une recherche plus approfondie, sur le plan théorique et expérimentale.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [01] : T.Ouahiba , Effet des traitements mécanique de surface (TMS) sur l'écrouissage et la ténacité d'un acier , mémoire Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba ,2012.
- [02] : L.Kherredine ,Enseignant de Université Badji Mokhtar Annaba , les cours de RDM (flexion , cisaillement , torsion) .
- [03] : Schaper, le comportement mécanique de l'acier, Diagramme- charge- déformation de l'acier montrant le comportement réel de l'acier.
- [04] : M.Landowski, B.Lemoine. Concevoir et construire en acier, arcelor, 2008.
- [05] : L.W. Tilton, et J.K.Taylor, eau de mer, article Wikipédia « seawater ».
- [06] : J.Beauchamp ,les océans ,Ile de Réunion ,universalité de Picardie Jules Veme ,2006.
- [07] : M. Langumier, Biodétérioration des structures portuaires en acier : synergie entre la physico-chimie du fer en milieu marin et les micro-organismes sulfurogènes. Thèse de Doctorat, Université La Rochelle, France, 2011.
- [08] : S. Pineau, Les palplanches et les pieux, Pathologie et diagnostic Ingénierie de maintenance en Génie-Civil (IMGC), 2014.
- [09] : M. Sana : étude comparative entre deux métaux passifs en milieu neutre, alcalin et acide Mémoire de Magister , Université de Mentouri de Constantine , 2008.
- [10] : B. Benaïssa, La corrosion des structures métalliques en mer (Types et zones de dégradations),Dr ingénieur, Chef adjoint de département des Ports Maritimes et des Voies Navigables au CETMEF ,2004.
- [11]: F. Brian-Jaisson, Identification et caractérisation des exopolymères de biofilms de bactéries marines, Thèse de Doctorat, Université de Toulon, 2014.
- [12] :J. NTIENOUE. Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens. Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [13] : N. LE BOZEC, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion, Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale, 2000.
- [14] : R. crookes, Sheffield.le décapage et la passivation de l'acier inoxydable, Euro Inox 2007.

Références bibliographiques

- [15]: A. Haddouche. Caractérisation physico-chimique des alliages d'Aluminium utilisés comme matériau de revêtement mural, Mémoire de fin d'étude en Master, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [16]: L-Lartundo-Rojas, influence de l'adsorption de protéine(BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage FE -17 en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris), 2007.
- [17]: K. Clarisse, moyens de lutte contre la corrosion, EPAC/GME5, 2005
- [18]: B. T. Fatima Zohra, Comportement de l'acier galvanisé dans les solutions : Eau de robinet (Biskra), 3.5 % NaCl et 3.21% NH₄Cl, Mémoire de fin d'étude en Master, 2014.
- [19]: N. Vézina, mesure de la passivation de l'acier inoxydable à l'aide de la technologie « potentiel en circuit ouvert », suite à la Conférence de l'ACS 2012 Québec.
- [20]: R. Venz, F. Raulin et L. Thiery, passivation, Galvano-Organo, 2007
- [21]: F. Lemaire, Protection contre la corrosion des structures métalliques en site aquatique Cerema, 1988.
- [22]: S. Franck, A. Mathieu, B. Julien, F. Cédric, P. Hugues. Techniques de prévention des pathologies de corrosion des structures métalliques.
- [23]: B. Nawel & D. Meriem, Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide, l'obtention du diplôme Master, Université D'EL-OUED, 2014.
- [24]: M. Bilel, synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Université Mentouri-Constantine, 2011.
- [25]: Joseline NTIENOUE. Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens. Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, France, 2014
- [26]: L. Saïl¹, F. Ghomari¹, A. Bezzar¹, A. Khelidj⁴, Inhibition de la corrosion : évaluation gravimétrique, 1 Université Abou Bakr Belkaïd, Laboratoire eau et ouvrages dans leur environnement, BP 230, Chetouane, Tlemcen, Algérie, 2 Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique GeM - UMR 6183, Université de Nantes, IUT Saint Nazaire, France, 2011.
- [27]: L. Babouri, étude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin, mémoire de magister, à l'université du 20 août 1955 - skikda, 2008.

Références bibliographiques

- [28] : M. Naoun, influence du peroxyde d'hydrogène sur la susceptibilité à la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin, à l'Université Hadj Lakhdar de Batna par, 2014.
- [29] : M.Mehanna, Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum* , Thèse de doctorat de l'université de Toulouse,2009.
- [30] :J.B.Memet chercheur français en conservation-restauration du patrimoine, expert en corrosion marine.
- [31] : G.Caude. Pathologies des ouvrages portuaires (méthodes d'investigation). Maison d'édition, 2008.
- [32] : Riou Laurent Dter Ouest – DLRB Ouvrages métalliques, gestion d'un patrimoine d'ouvrages d'art maritimes et portuaires, 2014.
- [33] : Damien Hron , Contribution a l'étude des phénomènes de biocorrosion des matériaux métalliques,),, 2004.
- [34] : M. Faral E.D.F., Direction de l'Equipement , Les différents types de protection contre la corrosion mis en œuvre à l'usine marémotrice de la Rance.
- [35] : Bernard Baroux : la corrosion des métaux (Passivité et corrosion localisée)
- [36] : M. Smatia, M. Nasria, D. Marhabib, A. Iostc , Influence d'une eau fortement salée sur la propagation de fissure par fatigue de l'acier inoxydable 17 - 4 PH ,2011.
- [37] : J. Legrand : Études de matériaux susceptibles de résister à la corrosion par l'eau de mer.
- [38] : A. Roux et J.Marc Ghigo les biofilms bactériens, 2006.
- [39] : R. Baxter, J.Britton : protection cathodique en mer (Définition et Fonctionnement)