



**HAL**  
open science

# Corrosion localisée des aciers au carbone induite par des bactéries sulfato-réductrices. Développement d'un capteur spécifique.

Nicolas Monfort Moros

## ► To cite this version:

Nicolas Monfort Moros. Corrosion localisée des aciers au carbone induite par des bactéries sulfato-réductrices. Développement d'un capteur spécifique.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2001. Français. NNT : 2001PA066343 . tel-04139077

**HAL Id: tel-04139077**

**<https://theses.hal.science/tel-04139077v1>**

Submitted on 23 Jun 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité :

Electrochimie

Présentée par :

M. Nicolas MONFORT MOROS

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS VI

Sujet de la thèse :

**Corrosion localisée des aciers au carbone  
induite par des bactéries sulfato-réductrices.  
Développement d'un capteur spécifique.**

soutenue le 16 novembre 2001

devant le jury composé de :

M. Christian FIAUD, Professeur à l'Université de Paris VI, Président du Jury

M. Alain BERGEL, Directeur de Recherche au CNRS de Toulouse, Rapporteur

M. Günter SCHMITT, Professeur à la Märkische Fachhochschule d'Iserlohn, Rapporteur

M. Dominique FESTY, Ingénieur de Recherche à IFREMER Brest, Examineur

M. Rémy MARCHAL, Ingénieur de Recherche à IFP Rueil-Malmaison, Examineur

M. Dominique THIERRY, Professeur au Swedish Corrosion Institute de Stockholm, Examineur

M. Bernard TRIBOLLET, Directeur de Recherche au CNRS Paris VI, Directeur de Thèse

*à mes parents*  
*à mes sœurs*

# Remerciements

Ce travail est le résultat d'une collaboration entre le Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie (LPLE) – U.P.R. 15 du C.N.R.S., le Département de Microbiologie de l'Institut Français du Pétrole (IFP) et le Service Matériaux et Structures de l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER (IFREMER).

Les recherches ont été alors réalisées dans ces différents laboratoires : Paris, Rueil-Malmaison et Brest n'ont désormais plus de secrets pour moi.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Michel KEDDAM, directeur du LPLE, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Ces remerciements s'adressent également à Monsieur Daniel BALLERINI, chef du Département de Microbiologie de l'IFP, qui m'a permis d'accéder au travail de microbiologiste dans les locaux des Clématites.

Mes sincères et profonds remerciements vont à Monsieur Bernard TRIBOLLET, mon directeur de thèse au LPLE, qui a fait preuve de disponibilité et d'attention tout au long de mon travail. Merci pour les conseils, les encouragements et les critiques qui me permettront de mieux appréhender mes prochaines responsabilités professionnelles.

Je tiens également à remercier Monsieur Rémy Marchal (IFP) pour ses connaissances en microbiologie, et Monsieur Dominique FESTY (IFREMER) pour son soutien et toutes les conversations téléphoniques fructueuses que nous avons eues tout au long de ce travail.

Toute ma reconnaissance va à Monsieur Alain BERGEL, Directeur de Recherche à l'Université Paul SABATIER de Toulouse et à Monsieur Günter SCHMITT de la Märkische Fachhochschule d'Iserlohn, qui m'ont fait l'honneur d'analyser ce travail et d'en être les rapporteurs.

Que Messieurs Christian FIAUD, professeur à l'Université de Paris VI, et Dominique THIERRY, Professeur au Swedish Corrosion Institute de Stockholm, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de participer au jury.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux que j'ai eu l'occasion de côtoyer durant ces trois années ; je ne peux cependant tous les citer, et veux que les personnes omises ne considèrent pas ce geste comme une négligence.

Au LPLE, je tiens à remercier François H. et Ricardo N. pour leurs précieux conseils en bruit électrochimique, Stephan B. pour ses analyses en Microscopie Electronique, Véronique M., Karine G. et surtout Isabelle C. pour leur bonne humeur et leur disponibilité de tous les jours. Merci à vous tous et à toutes les personnes qui ont pris de leur temps pour m'aider dans les moments difficiles.

Je remercie grandement Véronique B., Bernard C. et Michel W. de l'IFP pour m'avoir patiemment appris le travail de microbiologiste : que de questions posées ! Je n'oublierai pas Isaura O., Martine B., Monia D. et Yann L.P. pour leur soutien permanent, et Marcel R. pour sa bonne humeur matinale.

Merci enfin aux personnes rencontrées au cours de mes déplacements à Brest : Florence M., Chantal C., Luc R., Peter D., Nicolas L., Michel P. et Bertrand F. Bien que nos rencontres aient été brèves, votre accueil m'a fait apprécier l'atmosphère marine.

Une pensée particulière à mes amis thésards, Céline, Agnès, Sophie, Jean, René et Alan, en leur transmettant tous mes vœux de réussite pour l'avenir. Une pensée également pour tous les stagiaires que j'ai pu rencontrer lors de ces trois années, pour leurs courriers électroniques humoristiques et leur présence lors des mauvaises passes.

Je suis conscient d'oublier des noms : sachez que je garde à l'esprit toutes les personnes que j'ai pu rencontrer au cours de mon travail. J'adresse aux 'oubliés' un remerciement particulier.

Pour finir, toutes mes pensées vont à mes parents et à mes sœurs qui m'ont permis d'arriver jusque là et qui n'ont cessé de croire en moi : merci, merci, merci.

# Glossaire

**Abiotique** : en absence d'activité biologique.

**Aérobic** : se dit d'un organisme qui nécessite de l'oxygène dans son métabolisme ou d'un environnement contenant de l'oxygène.

**Anaérobic** : se dit d'un organisme qui ne nécessite absolument pas d'oxygène dans son métabolisme ou d'un environnement dépourvu d'oxygène.

**Anode** : électrode où une réaction d'oxydation se déroule. La dissolution du métal est un processus anodique et les électrons sont donnés à la cathode, se déplaçant à travers le circuit externe alors que les ions métalliques rentrent dans la solution.

**Autotrophe** : se dit d'un organisme capable d'utiliser le dioxyde de carbone comme seule source de carbone.

**Bactérie** : micro-organisme procaryote constitué d'une membrane cellulaire sans un noyau parfaitement défini.

**Bactérie facultative** : organisme capable de se développer en présence ou en absence d'un certain facteur environnemental (par exemple les bactéries aérobies facultatives).

**Bactérie obligatoire** : organisme nécessitant un certain facteur environnemental pour sa croissance. Antonyme : facultative.

**Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR)** : variété diversifiée de micro-organismes hétérotrophes caractérisés par leur réduction métabolique du sulfate en sulfure ou en hydrogène sulfuré.

**Biocide** : composé toxique capable d'arrêter ou de retarder la croissance bactérienne.

**Biocorrosion** : tout type de corrosion causé ou influencé par les micro-organismes ou leurs métabolites.

**Biofilm** : matrice gélatineuse de cellules microbiennes, de substances polymériques extracellulaires (SPE) composées de polysaccharides, de forte hydratation (90% du poids) et de débris inorganiques.

**Biofouling** : dépôts de nature biologique sur une surface.

**Biotique** : en présence d'activité biologique. Antonyme : abiotique.

**Cathode** : une des électrodes d'une cellule électrochimique sur laquelle une réduction se déroule. Les électrons produits à l'anode circulent vers la cathode à travers le circuit externe. Dans la corrosion, deux réactions cathodiques majeures sont la décharge du proton (à bas pH) et la réaction de l'oxygène (à pH neutre ou faiblement alcalin). Les micro-organismes peuvent procurer des réactions alternatives telles que la réduction de l'hydrogène sulfuré (par exemple les BSR).

**Cellule d'aération différentielle** : une cellule de concentration où la force motrice est due à la différence de concentration en oxygène dans le milieu.

**Cellule de concentration** : un type de cellule de corrosion où la force motrice vient de la différence dans la concentration d'un réactif (par exemple la cellule de concentration à oxygène).

**Cluster** : amas compact constitué d'une ou plusieurs entités microbiologiques.

Colonie : population de cellules se développant sur un milieu solide et étant issue d'une seule cellule.

Comportement actif : une électrode métallique qui se corrode facilement dans un milieu agressif. Antonyme : comportement passif.

Consortium : groupement d'entités microbiologiques dans lequel l'interaction des différents métabolismes participe au développement et à la croissance des espèces vivantes.

Contaminant : matériel indésirable dans un milieu.

Corrosion : détérioration d'un métal par réaction avec l'environnement.

Corrosivité : capacité d'un environnement à provoquer la corrosion sur une certaine surface de métal.

Dépolarisation : suppression des facteurs diminuant la vitesse d'une réaction électrochimique (par exemple, la dépolarisation cathodique).

Electrolyte : milieu conducteur (habituellement un liquide) d'une cellule électrochimique contenant les ions qui migrent dans un champ électrique.

Enzyme : catalyseur organique des réactions biochimiques dans les organismes vivants.

Exopolymère : matériau extracellulaire produit par les micro-organismes pour définir sa forme, pour s'accrocher à des surfaces solides ou pour piéger des nutriments.

Hétérotrophe : organisme capable d'utiliser le carbone présent dans les composés organiques.

Métabolisme : série complexe de réactions biologiques (soit anaboliques soit cataboliques) prenant place dans les cellules vivantes.

Métabolite : substance chimique produite par une cellule vivante à travers les réactions métaboliques catalysées par des enzymes.

Micro-organisme : dénomination généralement utilisée pour un organisme unicellulaire des règnes animal et végétal.

Milieu de culture : solution de nutriments organiques et inorganiques en concentrations adéquates pour faciliter la croissance des micro-organismes en laboratoire.

Passivation : une réduction de la vitesse de corrosion due à la formation d'un film protecteur sur la surface métallique.

Piqûre : type de corrosion localisée confiné à des zones restreintes en pénétrant ou en perforant l'épaisseur du métal.

Planctonique : se dit de micro-organismes circulant librement dans un milieu en mouvement.

Polarisation : transformation imposée dans le potentiel d'une électrode à partir de son potentiel de corrosion. La polarisation peut être cathodique (dans la direction négative ou active) ou anodique (dans la direction positive ou ennoblissante).

Potentiel de corrosion ou potentiel libre : potentiel d'un métal se corrodant librement dans un milieu, mesuré par rapport à une électrode de référence appropriée.

Protection cathodique : méthode de protection contre la corrosion basée sur la réduction de la vitesse de corrosion par l'application d'un courant cathodique externe au métal pour déplacer son potentiel vers un potentiel moins oxydant.

Résistance de corrosion : capacité d'un métal à résister à la corrosion dans un milieu agressif.

Sessile : organisme attaché à une surface généralement à travers la production de substances polymériques extracellulaires (SPE). Antonyme : planctonique.

Souche : population microbienne de cellules génétiquement identiques.

Stérile : tout matériau dépourvu d'organismes vivants.

Substrat : matériel dans lequel un micro-organisme est inoculé ou se développe (par exemple, un milieu de culture, une surface solide).

Thermophile : micro-organisme capable de se développer à des températures supérieures à 50°C.

Vitesse de corrosion : vitesse à laquelle la réaction de corrosion se déroule sur la surface d'un métal exprimée soit en perte de poids, soit en flux de courant électrochimique ou en pénétration par unité de temps.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE 1: DEVELOPPEMENT D'UN CAPTEUR POUR LE SUIVI DE LA BIOCORROSION DES ACIERS AU CARBONE EN PRESENCE DE BACTERIES SULFATO-REDUCTRICES.....</b>	<b>4</b>
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE A LA BIOCORROSION DES ACIERS AU CARBONE ....	5
1.A - <i>Définition électrochimique de la corrosion</i> .....	5
1.A.1 - Le biofilm et ses interactions.....	6
1.A.1.a - Formation de biofilm dans l'eau de mer.....	8
1.A.1.b - Structure du biofilm .....	9
1.A.1.c - Techniques innovantes pour l'observation de biofilm.....	10
1.A.1.d - Le biofilm et ses effets .....	11
1.A.2 - Etat de l'art sur la biocorrosion, phénomène électrochimique localisé.....	15
1.A.2.a - Les micro-organismes associés aux processus de biocorrosion.....	15
1.A.2.b - Cas particulier : Biocorrosion de l'acier au carbone dans des environnements anaérobies .....	18
1.B - <i>Moyens de détection pour une recherche en laboratoire ou pour une application industrielle</i> .....	26
1.B.1 - Méthodes électrochimiques pour évaluer la biocorrosion en laboratoire.....	26
1.B.1.a - Potentiel libre ou potentiel de corrosion .....	27
1.B.1.b - Méthodes de polarisation en courant direct .....	29
1.B.1.c - Méthode en courant alternatif : la Spectroscopie à Impédance Electrochimique (SIE) .....	31
1.B.1.d - Analyse du bruit électrochimique.....	32
1.B.1.e - Technique de la bi-électrode.....	33
1.B.2 - Détecter la biocorrosion dans un contexte industriel .....	34
1.B.2.a - Détection du biofilm par des méthodes électrochimiques.....	35
1.B.2.b - Détection du biofilm par des moyens physiques et/ou biologiques. ....	40
CHAPITRE 2 : BIOCORROSION AMORCEE ARTIFICIELLEMENT ET INVESTIGATIONS EN CONDITIONS STATIONNAIRES.....	44
2.A - <i>Introduction aux mesures de biocorrosion amorcée artificiellement</i> .....	44
2.A.1 - Notion de couplage galvanique .....	44
2.A.2 - Description du capteur de Biocorrosion à Electrodes Concentriques : le capteur BEC.....	45
2.A.3 - Description du montage électrochimique .....	48
2.A.3.a - Suivi du courant de corrosion et des potentiels .....	48
2.A.3.b - Courbes courant/tension.....	49
2.A.4 - Description de la partie microbiologique.....	50
2.A.4.a - Montage microbiologique et paramètres de culture.....	51
2.A.4.b - Contrôle des paramètres de culture .....	54

2.A.5 - Description des réalisations d'expériences de biocorrosion .....	56
2.A.5.a - Développement du biofilm .....	56
2.A.5.b - Amorçage électrochimique de biocorrosion .....	57
2.A.5.c - Détection de la biocorrosion .....	58
2.A.6 - Description des méthodes d'analyses appliquées au cours des expériences de biocorrosion .....	59
<b>2.B - Cas de la corrosion amorcée électrochimiquement .....</b>	<b>60</b>
2.B.1 - Amorçage électrochimique de corrosion localisée en conditions biotiques .....	60
2.B.2 - Amorçage électrochimique de corrosion localisée en conditions abiotiques .....	63
2.B.3 - Corrosion amorcée électrochimiquement : courbes courant/tension, observations par MEB et dosages des espèces chimiques. ....	65
2.B.3.a - Courbes courant/tension .....	65
2.B.3.b - Dosage des espèces chimiques .....	68
2.B.3.c - Observation par MEB .....	70
<b>2.C - Cas de la corrosion amorcée mécaniquement .....</b>	<b>75</b>
2.C.1 - Introduction .....	75
2.C.2 - Amorçage mécanique de la biocorrosion .....	75
2.C.3 - Amorçage mécanique de la corrosion localisée en conditions biotiques. ....	76
2.C.4 - Amorçage mécanique de la corrosion localisée en conditions abiotiques .....	78
2.C.5 - Corrosion amorcée mécaniquement : courbes courant/tension, observations par MEB et dosages des espèces chimiques .....	80
2.C.5.a - Courbes courant/tension .....	80
2.C.5.b - Dosage des espèces chimiques .....	83
2.C.5.c - Corrosion induite par méthode mécanique MEB .....	84
<b>2.D - Discussion et conclusions sur les expériences de biocorrosion amorcée artificiellement ..</b>	<b>88</b>
<b>CHAPITRE 3 : OPTIMISATION DU CAPTEUR ET DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>91</b>
<b>3.A - Simultanéité pour la formation du biofilm et du conditionnement .....</b>	<b>91</b>
<b>3.B - Durée et intensité du courant de conditionnement .....</b>	<b>93</b>
3.B.1 - Pulse électrochimique .....	93
3.B.2 - Conditionnement de courte durée .....	95
3.B.3 - Conditionnement de forte intensité .....	96
3.B.4 - Pas de conditionnement .....	97
<b>3.C - Influence de la géométrie du capteur de corrosion .....</b>	<b>98</b>
3.C.1 - Utilisation du capteur SBEC .....	100
3.C.2 - Utilisation du capteur CBEC .....	101
<b>3.D - Réponse en courant de biocorrosion fonction de l'activité bactérienne .....</b>	<b>102</b>
3.D.1 - Conditions abiotiques : que choisir ? .....	102
3.D.2 - Mise en évidence d'une participation bactérienne pour la biocorrosion .....	103
3.D.2.a - Injection d'un biocide organique : le glutaraldéhyde .....	103
3.D.2.b - Injection d'un biocide inorganique : l'hypochlorite de sodium ou eau de Javel .....	104
3.D.3 - Influence de la concentration en substrat sur le courant de corrosion .....	106
<b>3.E - Conclusions .....</b>	<b>108</b>
<b>3.F - Application du capteur BEC pour un suivi de biocorrosion en environnement industriel</b>	<b>109</b>

**PARTIE 2 : ETUDE FONDAMENTALE DE LA BIOCORROSION PAR UTILISATION DU CAPTEUR A ELECTRODES CONCENTRIQUES ..... 111**

CHAPITRE 4 : CARTOGRAPHIE DE DENSITE DE COURANT..... 112

*4.A - Introduction aux mesures de cartographies sur coupon métallique unique ..... 113*

*4.B - Descriptif de la méthode ..... 114*

4.B.1 - La sonde de mesure à micro-électrodes : la sonde MME..... 114

4.B.2 - Montage expérimental de cartographie de densité de courant ..... 116

*4.C - Résultats de mise au point ..... 121*

4.C.1 - Etude qualitative des mesures lors d'une cartographie par sonde à micro-électrodes..... 122

4.C.1.a - Polarité du signal de densité de courant en sortie de chaîne de mesure ..... 122

4.C.1.b - Milieu anaérobie ou aérobie, choix du métal pour une sonde MME ..... 122

4.C.2 - Etude quantitative des mesures lors d'une cartographie par sonde MME..... 124

4.C.2.a - Stabilité de réponse d'une sonde MME à Ag/AgCl..... 124

4.C.2.b - Influence du niveau de base sur les mesures de densité de courant ..... 124

*4.D - Cartographies pour un amorçage mécanique de biocorrosion sur un coupon métallique 127*

4.D.1 - Conditions expérimentales ..... 127

4.D.2 - Résultats de biocorrosion amorcée artificiellement ..... 128

*4.E - Conclusions..... 132*

CHAPITRE 5 : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE ..... 134

*5.A - Introduction aux mesures d'impédance électrochimique ..... 135*

*5.B - Descriptif de la méthode ..... 137*

*5.C - Résultats d'impédance pour une biocorrosion avec conditionnement électrochimique.... 139*

*5.D - Résultats d'impédance électrochimique pour une expérience de biocorrosion avec grattage mécanique..... 145*

*5.E - Résultats d'impédance électrochimique pour une expérience de biocorrosion avec grattage mécanique sur un coupon métallique unique ..... 149*

*5.F - Conclusions..... 153*

CHAPITRE 6 : ANALYSE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE ..... 154

*6.A - Introduction aux mesures de bruit électrochimique ..... 155*

*6.B - Descriptif de la méthode ..... 157*

*6.C - Résultats préliminaires pour une biocorrosion amorcée artificiellement sur un capteur BEC en conditions biotiques et abiotiques ..... 161*

*6.D - Analyse du bruit électrochimique généré lors d'expériences de biocorrosion amorcée artificiellement en conditions biotiques..... 162*

6.D.1 - Biocorrosion amorcée électrochimiquement sur capteur BEC ..... 163

6.D.2 - Biocorrosion amorcée mécaniquement sur capteur BEC..... 165

6.D.3 - Biocorrosion amorcée mécaniquement sur un coupon métallique unique ..... 168

<i>6.E - Conclusions</i> .....	172
<b>CONCLUSIONS GENERALES</b> .....	<b>174</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES, LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS, LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX</b> .....	<b>177</b>

**INTRODUCTION**

**GENERALE**

Lorsqu'un substrat métallique, un milieu liquide et une entité bactérienne sont présents simultanément, les conditions nécessaires à l'établissement d'un processus de biocorrosion sont réunies mais ne sont pas suffisantes pour que ce phénomène s'amorce et se développe. Pourtant, la corrosion influencée microbiologiquement est une préoccupation majeure pour les industries : en 1990, au Congo, le percement spectaculaire d'un pipe-line d'une épaisseur de 10 mm en moins d'un an impliquait des micro-organismes de type bactérien.

Pour contrer cette corrosion, l'utilisation de matériaux onéreux et la mise en œuvre de traitements anti-bactériens et anti-corrosifs sont habituellement les seules solutions envisagées. Le coût d'exploitation en est alors fortement augmenté pour un phénomène qui reste cependant statistiquement nul : compte tenu des surfaces disponibles sur une structure métallique, les sites potentiels et favorables au développement de cette corrosion ne représentent qu'un pourcentage infime. Aussi, les moyens mis en œuvre pour éviter la propagation d'une corrosion aussi discrète semblent surdimensionnés. Le moyen le plus pratique consisterait à développer une instrumentation dont les objectifs seraient de détecter mais surtout d'évaluer la biocorrosion dans une installation industrielle. C'est ce que propose le travail suivant par l'utilisation d'un capteur à électrodes concentriques et par la définition d'un protocole opératoire associé. L'objectif est également de pouvoir utiliser ce capteur pour une recherche fondamentale.

La première partie du manuscrit permet d'introduire les concepts relatifs à la biocorrosion et de conduire au développement d'un capteur. Ces différents points sont exprimés dans les chapitres suivants :

- Chapitre 1 : les principes de bases de l'électrochimie, de la microbiologie et du chevauchement de ces deux domaines, la biocorrosion, seront donnés à travers une introduction bibliographique. Dès lors, les méthodes mises en œuvre tant pour une investigation en laboratoire que pour un suivi en environnement industriel seront précisées.
- Chapitre 2 : les points principaux abordés au cours de ce chapitre consisteront à concevoir un capteur de biocorrosion et à définir le protocole opératoire en vue d'une utilisation industrielle. Ainsi, deux méthodes d'amorçage de biocorrosion seront décrites, les avantages et les inconvénients étant mis en évidence dans chaque cas.
- Chapitre 3 : une optimisation des méthodes mises en œuvre est réalisée par l'étude des paramètres expérimentaux appliqués au capteur. Les variations dans l'application du

protocole opératoire lié au capteur et dans la géométrie de ce dernier, mais également la participation des micro-organismes permettront de conclure sur la validité du capteur pour un suivi de biocorrosion.

La seconde partie du manuscrit est entièrement dédiée à la recherche fondamentale par utilisation du capteur développé. Les chapitres développés traiteront des différentes méthodes d'investigation électrochimique. Ces dernières sont :

- Chapitre 4 : la cartographie de densité de courant pour la localisation des zones anodiques et cathodiques sur une surface métallique, siège d'une biocorrosion. La répartition spatiale et la quantification du courant de biocorrosion seront par conséquent les paramètres étudiés.
- Chapitre 5 : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique pour étudier le mécanisme réactionnel régissant la corrosion influencée microbiologiquement. Cette technique sera dans un premier temps adaptée au travail en milieu biologique puis présentera les résultats pertinents à la compréhension du phénomène.
- Chapitre 6 : l'Analyse du Bruit Electrochimique, mettant en évidence les événements élémentaires de corrosion par traitement statistique des enregistrements consécutifs aux expériences de biocorrosion. La participation microbiologique et l'influence des paramètres expérimentaux sur le processus de biocorrosion constitueront les points d'étude de ce chapitre.

Les points essentiels émergeant de ce travail seront alors énoncés dans une conclusion générale. Ils concerneront la mise au point et la validité du capteur de biocorrosion développé, ainsi que son application pour un suivi de détérioration par corrosion influencée microbiologiquement en milieu industriel ou pour une investigation fondamentale en laboratoire.

Avant d'aborder les principes de base qui seront nécessaires à la compréhension du phénomène de biocorrosion, il est rappelé que l'étude ne concerna que la corrosion influencée microbiologiquement sur les aciers au carbone par des bactéries anaérobies sulfurogènes en milieu salin biotique : les trois éléments nécessaires à la biocorrosion sont ainsi mis en présence les uns avec les autres.

## PARTIE 1 :

développement d'un capteur pour le  
suivi de la biocorrosion des aciers au  
carbone en présence de bactéries  
sulfato-réductrices

# CHAPITRE 1 : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE A LA BIOCORROSION DES ACIERS AU CARBONE

## 1.A - Définition électrochimique de la corrosion

La corrosion aqueuse de tout métal est de nature électrochimique, liée à la structure atomique et électrique de la matière. La phase métallique est constituée d'un empilement compact rigide d'ions métalliques M, le réseau cristallin. Des électrons libres, se comportant comme un gaz baignant les ions immobiles du réseau cristallin (les électrons de conduction), sont libres de se déplacer n'importe où dans le volume du métal.

Les ions métalliques M sont des constituants à la fois de la phase métallique et de la phase aqueuse. A l'interface entre les deux phases, ils peuvent passer de l'une à l'autre. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques et donc à un courant électrique circulant d'une phase à l'autre.

En revanche, les électrons libres ne sont pas des constituants de la phase aqueuse. Un électron libre ne peut donc pas passer directement dans cette phase mais ne peut le faire que s'il est fixé sur une des particules élémentaires de la phase aqueuse qui verra alors sa charge électrique diminuée d'une charge élémentaire. Là encore, ce transfert de charges correspond à un courant électrique passant de l'une à l'autre phase.

En électrochimie, on appelle par définition 'courant anodique' un courant circulant dans le sens métal/solution, et 'courant cathodique' un courant circulant en sens inverse. Les réactions anodiques correspondent en terme de chimie à des oxydations et les réactions cathodiques à des réductions. La corrosion d'un métal en milieu aqueux peut donc être résumée par les deux réactions partielles, anodiques et cathodiques :

Réaction anodique (oxydation du métal) :



Réactions cathodiques (réduction d'un composé du milieu aqueux) :



Dans des conditions dites favorables, la présence de micro-organismes vient perturber l'une des réactions cathodique ou anodique (ou les deux). Fondamentalement, la corrosion

bactérienne est donc de nature électrochimique et ne constitue de ce fait pas une forme différente des autres types de corrosion.

Il est donc primordial de savoir comment ces micro-organismes peuvent influencer ces réactions électrochimiques. La première étape réside en l'établissement d'un environnement adéquat et favorable à la croissance bactérienne : ce point est développé dans le chapitre suivant.

### 1.A.1 - Le biofilm et ses interactions

Le 'fouling' se définit par la formation indésirable de dépôts sur les structures industrielles, avec une réduction importante dans leurs performances et/ou leur durée de vie. Dans de nombreux environnements industriels, plusieurs types de fouling peuvent être observés : un fouling biologique (biofouling), de corrosion, particulaire et de précipitation.

Les foulings biologiques et de corrosion résultent de l'adhésion de micro-organismes sur les surfaces métalliques enrobés dans une matrice organique gélatineuse appelée biofilm. Un biofilm est donc le résultat d'une accumulation en surface qui n'est pas nécessairement uniforme dans le temps ou l'espace (Characklis et al., 1990a).

L'interaction entre les surfaces métalliques et l'environnement est alors modifiée non seulement dans les processus de biodétérioration comme la corrosion, mais aussi dans plusieurs processus biologiques appliqués au traitement et à la récupération des matériaux. Ces processus sont de plus influencés par l'accumulation de substances polymériques extracellulaires (SPE) principalement constituées de polysaccharides. Ces substances sont produites par des contamineurs microbiens capables de se développer dans le milieu pauvre en nutriments (Costerton et al., 1978).

L'accumulation de biofilm est le résultat final de plusieurs processus physiques, chimiques et biologiques qui se déroulent séquentiellement :

- les molécules organiques sont transportées du milieu vers le substrat où certaines d'entre elles sont adsorbées à la surface ;
- des cellules planctoniques sont transportées du milieu à la surface conditionnée par adsorption organique ;
- une fraction des cellules transportées s'adsorbe sur la surface conditionnée et se désorbe (adsorption réversible) ;
- la désorption est dépendante des forces engendrées par l'écoulement du milieu, mais également d'autres facteurs physiques, chimiques et biologiques qui peuvent influencer le processus de désorption ;

- une fraction des cellules est capable de rester adsorbée à la surface après un temps de résidence critique, conduisant à une adsorption irréversible ;
- les cellules irréversiblement adsorbées commencent à se développer en utilisant les nutriments du milieu et à la surface du métal, en augmentant l'épaisseur du biofilm et le nombre de cellules sessiles. Une production importante de SPE permet de maintenir une cohésion dans le biofilm ;
- de nouvelles cellules et des particules s'attachent au biofilm alors formé ;
- la partie externe du biofilm se détache et est emportée dans le milieu.

Un diagramme récapitulatif de ces séquences est présenté en figure 1 (Beardwood, 1995).

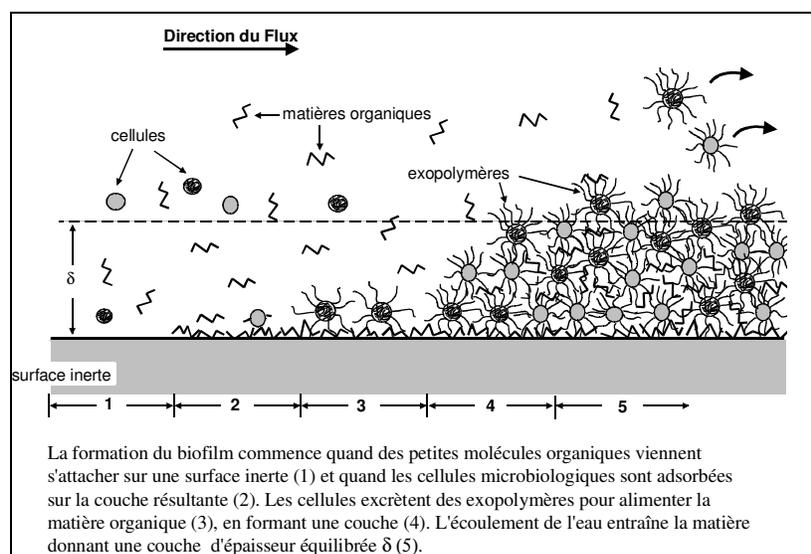


figure 1 : formation du biofilm (d'après Beardwood, 1995)

Selon Characklis (1990b), le processus de formation et d'accumulation du biofilm est fréquemment composé de trois phases distinctes : les événements initiaux (liées au processus de transport du milieu vers la surface), une accumulation exponentielle (en liaison avec le transfert interfacial), et un état stationnaire (représenté par les processus de transformation au sein du biofilm). Dans le cadre d'une étude analytique de la biocorrosion, le processus de biofouling doit prendre en compte les processus électrochimiques et physiques se déroulant à la surface du métal (Videla et al., 1992). En particulier, plusieurs facteurs peuvent influencer la corrosion : l'hétérogénéité, la production et l'accumulation de produits extracellulaires à faible poids moléculaire, le rôle des SPE. Mais, le processus de corrosion peut de façon réciproque influencer la formation du biofilm, puisque les réactions de corrosion abiotiques influencent sans aucun doute l'accumulation du biofilm.

### **1.A.1.a - Formation de biofilm dans l'eau de mer**

L'environnement marin présente des caractéristiques qui interviennent dans la corrosivité marquée des surfaces métalliques. Mis à part une concentration caractéristique de 3,4 % de sel, l'eau de mer est un milieu vital qui soutient une large variété d'organismes, des petites bactéries jusqu'aux grands mammifères. Immédiatement après son immersion dans l'eau de mer, une surface métallique subit une série de transformations biologiques et chimiques qui conduisent à la formation d'un biofilm pouvant recouvrir le métal. Le biofouling formé à partir d'un biofilm, de produits de corrosion et de débris divers est le résultat d'un processus d'accumulation. Ainsi, le biofouling est dû à l'arrivée de cellules planctoniques provenant du milieu extérieur : celles-ci deviennent des organismes sessiles restant attachés à la surface du métal et par la suite augmentent l'épaisseur du biofilm par croissance bactérienne et production de SPE.

Réciproquement, la passivité du métal résulte d'une série de changements qualifiés d'inorganiques qui commencent avec la dissolution du métal et la formation d'un film de produits de corrosion (Videla, 1991a).

Un système dynamique est alors formé à l'interface solution/métal et il est régi par les différents processus de transport prenant place à travers le biofilm. C'est une conséquence de la structure du biofilm, caractérisé par son haut degré d'hydratation, où l'eau représente presque 90 % de la composition du biofilm (Geesey, 1982).

En présence d'un biofilm, les couches de produits de corrosion et les nombreux composants inclus dans ce biofilm conditionnent de façon électrochimique ou biologique l'interface métal/solution. Ainsi, le comportement du substrat métallique face à la corrosion variera selon l'étendue de ce conditionnement.

Les biofilms dépendent à la fois du substrat et de la phase liquide. Les interactions entre les trois phases – substrat métallique, biofilm et milieu liquide – résultent des gradients de concentrations et d'autres hétérogénéités localisées à prendre en considération lors de l'étude de la corrosion.

Le biofouling des surfaces métalliques peut modifier le pouvoir protecteur des films de produits de corrosions et des films passifs inorganiques mais ce mécanisme n'est pas encore bien compris. Beaucoup d'essais cités dans la littérature ont été réalisés pour corréler le biofouling et la corrosion après qu'une accumulation substantielle de biomasse ait été détectée

sur la surface métallique, mais l'interprétation des interactions interfaciales est difficile (Videla, 1989).

Durant les premiers temps de l'établissement du biofouling, la nature de la surface métallique joue un rôle primordial dans l'adsorption irréversible des micro-organismes, facilitant ou gênant le développement du biofilm (Videla, 1994). Un métal résistant à la corrosion tel que le titane ou l'acier inoxydable présente un substrat favorable à la colonisation bactérienne dû aux couches homogènes d'oxydes présentes à la surface de ces métaux. En revanche, sur une surface métallique non passive, tel que les alliages cuivre-nickel, l'adhésion est gênée par les nombreuses variétés de produits de corrosion et par les effets toxiques des ions cuivriques relâchés au niveau de la surface. Cependant, la chimie du milieu liquide peut faciliter la colonisation microbiologique et réduire le temps nécessaire à la formation des biofilms. En dépit du comportement du substrat métallique, les biofilms peuvent jouer un rôle important dans l'amorçage et la progression de l'attaque du métal.

A un stade plus avancé de l'accumulation de biofilm en environnement marin, les dépôts biologiques finissent par inclure des protozoaires, des mousses, des algues (dépendant de l'exposition à la lumière) et des organismes macroscopiques. Ce macro-fouling est réparti en deux catégories : le 'biofouling doux' (algues, coraux mous, éponges, anémones) et le 'biofouling dur' (algues incrustantes, moules et autres organismes).

#### **1.A.1.b - Structure du biofilm**

Dans un premier temps, des concepts classiques ont été adoptés pour décrire la morphologie et les processus prenant place au sein du biofilm. D'après Characklis (1986), les deux caractères principaux définissant cet assemblage microbiologique sont :

- des structures planaires avec une distribution de cellules globalement homogène,
- des transferts de masse à travers la couche frontière, mais également dans le biofilm, sont supposés diffusionnels et perpendiculaires au substrat (Lewandowski, 1994 ; Little et al., 1986 ; Videla et al., 1993).

L'observation d'un grand nombre de biofilms purs ou mixtes par microscopie confocale (Costerton, 1994 ; Lewandowski et al., 1995) a conduit à un nouveau modèle du biofilm bactérien : le biofilm n'apparaît pas comme une structure plane et la distribution des micro-organismes n'est pas uniforme (Revsbech, 1989 ; Trulear et al., 1982 ; Stewart et al., 1993).

Un schéma simplifié de ce nouveau modèle est donné en figure 2.

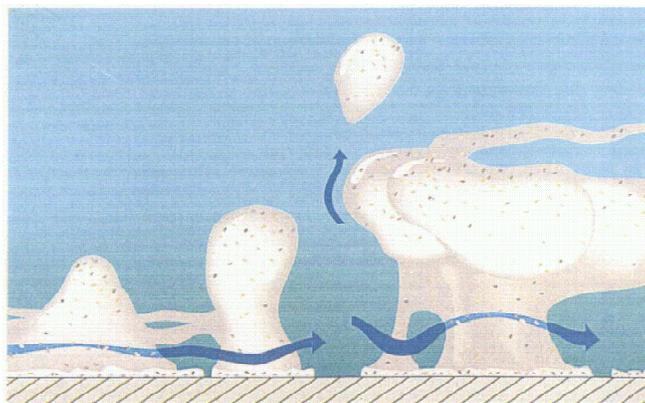


figure 2 : structure du biofilm (d'après Costerton, 1994)

L'hétérogénéité dans la phase liquide et dans la structure du biofilm et les répercussions sur le transport interne de matière régulent la réaction de corrosion se déroulant à l'interface métal/solution. Ainsi, le nouveau modèle décrit le biofilm (Lewandowski et al., 1995) comme :

- des clusters de cellules séparés par des espaces vides interstitiels,
- les espaces interstitiels facilitent le transport de matière convectif, favorisant une concentration plus élevée de constituants dans ces espaces,
- les métabolites cellulaires et les produits dérivés sont davantage concentrés sous les clusters de cellules.

Tous ces traits mettent en avant l'hétérogénéité du biofilm : cette caractéristique devra être prise en compte dans l'amorçage ou l'accélération de la corrosion.

Certains résultats sur l'action de biocides oxydants peuvent être compris en considérant le modèle de biofilm présenté ci-dessus. Les résultats obtenus avec de l'ozone dissous (Videla et al., 1995a ; Videla et al., 1995b) sur des biofilms adhérant à différentes surfaces métalliques révèlent que seulement une réduction partielle du nombre de cellules bactériennes était obtenue pour des concentrations de biocides croissantes ou des temps de contact croissants. Ces résultats étaient similaires pour l'action du chlore sur les dépôts de biofouling d'après Characklis (1990c) et de Beer et al. (1994). Ils sont soutenus par une étude par microscopie confocale (Korber et al., 1994) de l'effet du biocide, la fleroxacine, sur des biofilms de *Pseudomonas fluorescens* : les cellules situées près de l'interface liquide/biofilm subissaient plus de changements dans leur morphologie que les cellules proches du substrat solide.

### 1.A.1.c - Techniques innovantes pour l'observation de biofilm

Parmi les développements récents dans l'instrumentation microscopique, le microscope électronique à balayage environnemental, le microscope à force atomique et la microscopie

laser à balayage confocal sont parmi les techniques les plus intéressantes pour l'étude des biofilms.

Depuis la fin des années 1970, le MEB et le MET ont été largement utilisés dans les études sur la biocorrosion et le biofouling. Ce traitement introduit cependant des artefacts et perturbe l'interprétation des caractéristiques de surface, l'observateur devant mentalement réhydrater les images.

Le MEB environnemental permet d'obtenir rapidement des images précises d'un biofilm (Wagner et al., 1994), donnant la répartition spatiale de ce dernier sur le site de corrosion sans manipulation extensive de l'échantillon.

La microscopie confocale consiste à balayer la surface de l'échantillon par une source de lumière laser. Elle a permis l'observation de biofilms hydratés par une technique non-intrusive qui donne des images nettes, tridimensionnelles et en temps réel de biofilms physiologiquement actifs (Costerton, 1994). Cette technique a finalement montré que 75-95 % du volume de biofilm bactérien est occupé par une matrice de SPE hydratées. Les cellules bactériennes, quant à elles, peuvent être concentrées soit dans les hautes ou basses régions du biofilm, occupant seulement 2 à 25% du volume du biofilm.

La microscopie à force atomique a été inventée en 1986 pour visualiser les surfaces d'échantillons non-conducteurs à une échelle moléculaire. L'AFM opère par mesure des forces entre la sonde et l'échantillon pour générer des images de la surface de l'échantillon. Ces forces dépendent de la nature de l'échantillon, de la distance entre la sonde et l'échantillon, de la géométrie de la sonde et d'une éventuelle contamination de la surface de l'échantillon. Un récapitulatif du potentiel d'utilisation de l'AFM dans l'étude de la biocorrosion a récemment été publiée (Beech, 1996).

#### **1.A.1.d - Le biofilm et ses effets**

L'un des principes de l'altération de la surface métallique, et par conséquent de l'accélération ou du retardement de corrosion, est la formation du biofilm. La séquence exacte d'événements dans la formation d'un biofilm dépend de l'environnement et des organismes présents. Par une production et une accumulation de SPE, le biofilm peut rapidement atteindre des dimensions d'ordre macroscopique (environ 400  $\mu\text{m}$ ).

Les SPE stabilisent et protègent les micro-organismes en surface. La reproduction de chaque bactérie sessile créant une colonie, cette colonie possède les mêmes fonctions métaboliques que la cellule mère : une concentration d'actions chimiques et physiques s'effectue à cet

endroit. Ainsi, si d'autres cellules d'espèces différentes forment des colonies sur la même surface, un agrégat se développe, et si cet agrégat contient des espèces qui interagissent au niveau de leur métabolisme, un consortium microbien est formé. Ces consortia nécessitent la participation des différentes espèces bactériennes, mais peuvent également inclure des micro-mousses, des micro-algues et même des organismes macroscopiques.

Il y a des avantages considérables pour les micro-organismes à former des consortia dans une structure de biofilm. Certains de ces avantages incluent les interactions enzymatiques, la concentration et l'échange de nutriments, la protection contre le stress environnemental et les toxines, la résistance au lessivage et surtout le maintien de conditions stables. Les interactions dans les consortia sont très complexes et peuvent impliquer la consommation ou la production de substances telles que l'hydrogène et le sulfure d'hydrogène sans que ces interactions soient mises en évidence dans le milieu environnant (Edyvean et al., 1991).

#### $\alpha$ – L'interface et ses effets

L'interaction entre le biofilm et le substrat métallique produit un nouvel environnement physique et chimique. Un système à trois phases est à présent obtenu : le métal, le biofilm et l'électrolyte. Le nouveau système peut notablement influencer les procédés industriels, comme l'efficacité d'un échangeur de chaleur, causant des pertes d'énergie dans les industries de productions chimiques ou énergétiques ; la réduction de la circulation de fluide, engendrant des pertes d'énergie dans les pipelines et dans l'industrie navale ; des transformations chimiques, par exemple, la corrosion, la détérioration de la qualité de l'eau potable, la baisse de qualité des produits industriels.

Characklis et al. (1983) a ainsi énuméré les effets suivants du biofilm sur l'interface métal/solution et par conséquent sur la corrosion :

- influence de l'activité microbienne sur le substrat (plus le biofilm est désordonné, plus l'influence est forte),
- influence des métabolites bactériens sur le substrat,
- réduction du passage d'entités chargées à travers la matrice polymérique du biofilm,
- modification du degré de conductivité de la matrice polymérique,
- chélation des ions métalliques par la matrice polymérique,
- modification importante de la résistance aux biocides,
- déstabilisation des inhibiteurs de corrosion.

Ainsi, les gradients de concentration et l'aspect désordonné comptent parmi les voies principales par lesquelles les biofilms influencent la corrosion. Les cellules adsorbées se

développent et se reproduisent, formant des colonies qui, du point de vue de la corrosion, constituent des hétérogénéités physiques sur la surface métallique : cela revient à la formation d'anodes et de cathodes. Un effet direct d'une colonisation non uniforme ou désordonnée est la formation en conditions aérobies de cellules d'aération différentielle : des zones situées sous les colonies respirantes sont épuisées en oxygène par rapport à des zones environnantes non colonisées. Ainsi, la formation de colonie peut donner naissance à des différences de potentiel et par conséquent à des courants de corrosion : sous conditions aérobies, les zones situées sous les colonies deviennent anodiques, conduisant à la dissolution du métal. Ce type de biocorrosion en présence d'oxygène constitue une des voies de détérioration des structures métalliques.

### β – Interactions entre les produits de corrosion et le biofilm

Les processus de corrosion abiotiques ont probablement une influence sur la vitesse, l'étendue et la distribution des espèces colonisantes, mais également sur la composition chimique et les propriétés physiques du biofilm. Une étude de Videla et al. (1987) affirme que le comportement d'un substrat métallique vis-à-vis de la corrosion modifie la vitesse de formation et la distribution des biofilms en milieu marin. La corrosion non uniforme favorise une adsorption désordonnée des micro-organismes, alors qu'un biofilm hétérogène augmente les effets d'aération différentielle : ce cas est observé sur de l'acier inoxydable ou sur des échantillons cuivre-nickel exposés dans un milieu marin (Videla et al., 1992). De la même façon, la présence de films protecteurs d'oxydes ou d'hydroxydes hydratés sur les surfaces métalliques procurent aux bactéries des sites favorables à l'établissement d'un biofilm (Kennedy et al., 1976).

Pour illustrer les différentes interactions entre les produits de corrosion et le biofilm, trois surfaces métalliques différentes sont à présent traitées :

#### ◆ *Les alliages résistants à la corrosion*

Les résultats d'un travail (Johnsen et al., 1986 ; Dexter et al., 1988 ; Mollica, 1992) sur l'influence des biofilms et des dépôts associés sur le comportement de corrosion des aciers inoxydables dans l'eau de mer indiquent que les paramètres environnementaux tels que l'oxygène dissous, le niveau de lumière, le pH, *etc.*, peuvent modifier la composition microbienne du biofilm. Cette dernière va alors altérer la chimie de l'interface, orientant les réactions électrochimiques. Les interfaces aérobies subissent un ennoblement du potentiel de corrosion (Dexter, 1995a), alors que les interfaces anaérobies au pH basique imposent au potentiel de corrosion un déplacement vers les potentiels plus négatifs.

◆ *Les alliages moyennement résistants à la corrosion*

Les alliages nickel-cuivre sont caractérisés par un comportement complexe vis-à-vis de la corrosion dans l'eau de mer. En plus des interactions biofilm/produits de corrosion, les alliages cuivre-nickel présentent une autre variable liée aux propriétés toxiques des ions cuivriques sur plusieurs types de bactéries. Malgré les propriétés anti-fouling bien connues des alliages cuivre-nickel, Blunn (1986) indique qu'après des périodes d'exposition de plusieurs mois dans l'eau de mer, des bactéries peuvent être détectées entre les couches de produits de corrosion et les SPE. Des variations dans le pourcentage de fer dans les alliages cuivre-nickel 90-10 perturbent la composition du biofouling bactérien (Chamberlain et al., 1988). Les alliages avec des faibles teneurs en fer se corrodent plus facilement et présentent peu de colonisation.

◆ *Les alliages faiblement résistants à la corrosion*

L'acier doux est un bon exemple de corrosion active dans un environnement corrosif comme l'eau de mer. La dissolution du métal prend place immédiatement après immersion et des dépôts abondants de produits de corrosion de composition chimique différente peuvent être observés. Ainsi, la dissolution microbiologique par un *Vibrio* marin des couches inorganiques protectrices formées par les composées ferriques insolubles a été présentée par Gaylarde et al. (1987). Par l'action bactérienne, les composés ferriques insolubles étaient transformés en composés ferreux solubles : la surface métallique était alors librement exposée aux bactéries sulfato-réductrices.

Selon les précédents exemples, les interactions biofilm/produits de corrosion peuvent altérer le comportement de corrosion des métaux et alliages en :

- gênant le transport d'espèces chimiques nécessaires pour la passivation de la surface métallique
- facilitant l'enlèvement des couches protectrices alors que le détachement du biofilm se produit
- formant des cellules d'aération différentielles comme le résultat d'une distribution hétérogène du biofilm
- altérant les gradients d'oxygène, pH, et d'autres composés du milieu liquide

Il est donc maintenant intéressant de définir la biocorrosion, tant du point de vue des bactéries intervenant dans le processus que du point de vue état de l'art sur la corrosion des aciers au carbone. La section suivante présente les micro-organismes associés au processus de biocorrosion et traitera par la suite du cas particulier de la détérioration des aciers au carbone dans un environnement microbiologique hostile.

## 1.A.2 - Etat de l'art sur la biocorrosion, phénomène électrochimique localisé

### 1.A.2.a - Les micro-organismes associés aux processus de biocorrosion

Les bactéries sont des cellules simples qui peuvent se développer en présence d'eau et de nutriments.

Les bactéries sont des micro-organismes procaryotes présentant des cellules sans noyau défini. Leur reproduction est simplement accomplie par une partition binaire par laquelle une nouvelle cellule est formée à partir d'une cellule mère. Les caractéristiques générales de la structure cellulaire, de la taille et de la forme par rapport à d'autres cellules sont décrites dans de nombreux ouvrages (Schlegel, 1993 ; Brock et al., 1991 ; Alberts et al., 1990 ; Costerton et al., 1978 ; Characklis, 1981 ; Costerton, 1994).

Plusieurs des bactéries associées aux processus de biocorrosion ont une fonction commune : faire partie du cycle du soufre dans un environnement naturel (figure 3).

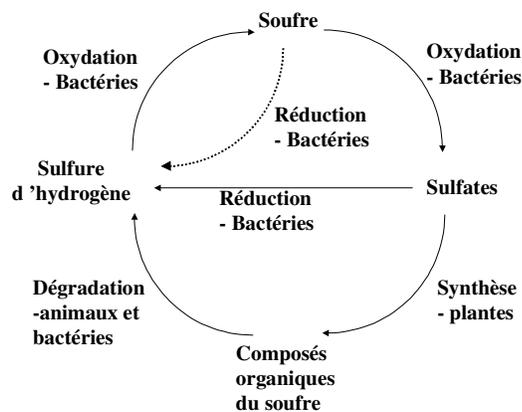


figure 3 : cycle du soufre dans la nature (d'après Booth, 1971)

Selon ce schéma, le soufre élémentaire et plusieurs autres états d'oxydation de cet élément sont dus aux bactéries dites bactéries du soufre. Ces bactéries appartiennent à une large variété d'espèces qui incluent les chemo-autotrophes, les chemo-hétérotrophes et les photo-autotrophes. Dans le premier cas, le genre le plus connu est le genre *Thiobacillus*. Ce sont des organismes aérobies utilisant le CO<sub>2</sub> comme source de carbone principale. Une des espèces du genre *Thiobacillus*, *T. denitrificans*, est capable de se développer en environnement anaérobie par l'utilisation de nitrates comme accepteur final d'électron. Par les caractéristiques métaboliques des *Thiobacilli*, des conditions extrêmes d'acidité sont produites dans l'environnement (Booth, 1971).

Plusieurs réactions d'oxydation partielle participant à l'oxydation biologique du sulfure, du soufre élémentaire et des composés oxydés sont schématiquement représentées en figure 4.



- quand le sulfate est utilisé comme source de soufre pour sa réduction en sulfures organiques par un processus métabolique appelé réduction d'assimilation du sulfate ;
- quand le sulfate est utilisé comme accepteur final d'électron dans la respiration anaérobie, produisant du sulfure d'hydrogène par une réduction du sulfate.

A la base, les BSR sont classées par la taxonomie en deux genres : *Desulfovibrium* (bactéries non sporulantes) et *Desulfotomaculum* (bactéries sporulantes) selon Postgate (1984). Ces genres comprenaient 7 et 5 espèces respectivement. Le genre *Desulfovibrio* correspond à des bâtonnets incurvés et est anaérobie stricte, se développant entre 25 et 44°C pour un pH compris entre 5,5 et 9. Les dimensions approximatives vont de 0,5 à 1 µm de diamètre pour 3 à 5 µm de long. Certaines espèces, telles que *D. salexigens*, demande une concentration de 2,5% de chlorure de sodium dans le milieu. Le genre *Desulfotomaculum*, qui comprend les espèces sporulantes, se présente également sous la forme de bâtonnets : les bactéries anaérobies strictes peuvent exister sous forme singulière ou sous forme de chaînes de bactéries. Ces micro-organismes peuvent causer de sérieux problèmes de biofouling et de corrosion dans les conduites d'injection d'eau.

Les BSR sont des bactéries hétérotrophes, nécessitant une source externe de carbone organique, et l'énergie métabolique est pourvue par la réduction du sulfate en sulfure comme présenté en figure 5.

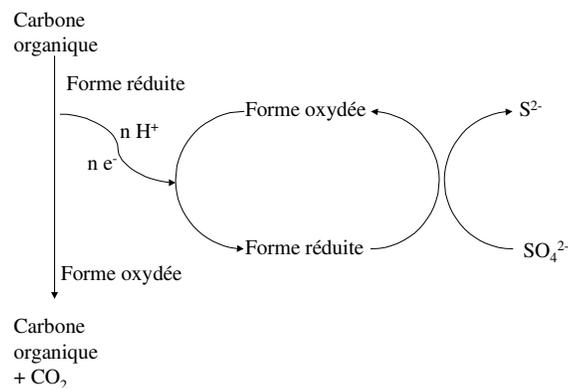


figure 5 : cycle métabolique par réduction microbienne du sulfate (d'après Cragnolino et al., 1984)

Dans cette réaction, le sulfate est l'accepteur final d'électron. Comme résultat de cette réduction, des concentrations importantes de sulfure et/ou d'hydrogène sulfuré et des composés de sulfure sont produites. Ces derniers peuvent être corrosifs pour le fer et ses alliages, comme cela est mentionné dans la littérature (Cragnolino et al., 1984 ; Newman et al., 1991).

Par un travail réalisé par Widdel et al. (1977) et Pfenning et al. (1982), plusieurs nouveaux genres de BSR ont été identifiés.

Diverses espèces de BSR comme *Desulfovibrio vulgaris* ou *Desulfovibrio desulfuricans* peuvent utiliser l'oxydation de l'hydrogène comme source d'énergie pour la croissance. La croissance active de BSR demande des conditions de réduction dans le milieu généralement plus sévères que celles obtenues par simple désaération. Les conditions expérimentales au niveau de l'interface solide/liquide peuvent aussi être modifiées jusqu'à obtenir des conditions de réduction adaptées à la croissance bactérienne : elles sont conséquentes à la présence de sulfure d'hydrogène biogène ou à la présence de bactéries aérobies qui consomment l'oxygène du milieu, par exemple quand un consortia microbien est localisé dans l'épaisseur du biofilm.

D'autres micro-organismes associés aux processus de biocorrosion, les bactéries ferroxydantes (Chantereau, 1980 ; Davis, 1967), ont la capacité d'oxyder le  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ , qui précipite alors sous la forme d'hydroxyde de fer. La diversité structurale des bactéries ferroxydantes et la difficulté expérimentale pour obtenir une croissance suffisante en laboratoire font partie des raisons qui expliquent le manque de classification de ces bactéries qui appartiennent à différentes familles et genres.

En plus des bactéries mentionnées auparavant, il existe une grande variété de micro-organismes procaryotes qui jouent différents rôles dans le processus de biocorrosion et ce dans différentes industries. Ils agissent généralement par l'intermédiaire de la formation des biofilms qui modifient les conditions à l'interface métal/solution dans des zones localisées de la surface. Comme exemple, il est noté que certaines bactéries de genre *Pseudomonas* facilitent l'action des BSR par l'élimination des films passifs protecteurs de la surface métallique (Westlake et al., 1986), et les bactéries du genre *Vibrio* augmentent l'action des BSR dans la corrosion des aciers doux (Gaylarde et al., 1987).

Dans certains cas, l'effet des bactéries peut mener à une diminution de l'attaque corrosive, favorisant la passivité du substrat métallique par une action tamponnante du pH du milieu (Guiamet et al., 1987 ; Videla, 1996).

#### **1.A.2.b - Cas particulier : Biocorrosion de l'acier au carbone dans des environnements anaérobies**

La biocorrosion de l'acier au carbone dans des environnements anaérobies impliquant des BSR a été particulièrement étudiée dans les recherches de biocorrosion. En partant de la théorie de la dépolarisation cathodique de von Wolzogen Kühn et de Van der Vlugt (1934),

une liste importante d'articles et de revues sur la corrosion anaérobie de l'acier a été publiée (Miller et al., 1970 ; Miller, 1981 ; Salvarezza et al., 1980a ; Cragnolino et al., 1984 ; Tiller, 1985 ; Iverson et al., 1986a ; Ringas et al., 1987 ; Weimer et al., 1988 ; Edyvean et al., 1991). Magot remet d'ailleurs en question la validité de cette théorie (1999). Un grand nombre de ces études considérait dans un premier temps des organismes planctoniques dans des expériences de laboratoire en systèmes continus, semi-continus ou de type batch. Cependant, l'influence des BSR sessiles dans le processus de biocorrosion a été mise en avant dans de récentes publications (Hamilton, 1985 ; Hamilton et al., 1986 ; Pankhania, 1988 ; Lee et al., 1995). Les effets microbiologiques peuvent être nettement augmentés par l'activité de consortia bactériens à l'interface métal/solution au sein de la structure interne du biofilm (Costerton et al., 1986 ; Gaylarde et al., 1987). Les biofilms peuvent alors développer des régions anaérobies, même dans un environnement aérobie (Videla et al., 1992), apportant ainsi aux BSR un milieu très favorable à leur croissance. Le résultat final de ces processus dans les biofilms est de produire une large variété de sites à la surface du métal qui sont nettement différents des sites environnants d'un point de vue physico-chimique, facilitant ainsi l'amorçage de corrosion localisée. Les BSR sont généralement trouvées dans les sols argileux pour des valeurs de pH neutre, dans l'eau de mer, dans les environnements pollués tels que ceux à proximité des ports et des industries piscicoles (Salvarezza et al., 1980b), et dans les consortia structurés au sein du biofilm où les bactéries aérobies et les mousses procurent les nutriments et les conditions anaérobies nécessaires aux BSR (Pope et al., 1983). La corrosion par piqûre est caractéristique (Pope et al., 1984) de l'action des BSR sur les aciers, avec des piqûres béantes et remplies de produits de corrosion noirs sous un type de sulfure de fer. Après enlèvement des produits de corrosion, le métal situé en dessous est brillant mais se corrode rapidement à l'air.

Dans les conduites corrodées ou sur d'autres installations industrielles, l'activité des BSR implique un nombre certain d'entités chimiques, en particulier des composés métastables du soufre tels que les thiosulfates et les polysulfures (Videla, 1988).

Quand ils sont exposés aux composés du soufre, l'acier et le fer développent dans un premier temps un film faiblement protecteur de mackinawite (sulfure de fer riche en fer) qui par la suite se transforme par différentes voies électrochimiques et chimiques pour atteindre un état plus stable de sulfure de fer (Shoesmith et al., 1980). Les interactions des sulfures de fer dans les solutions aqueuses et celles de leurs doubles biogènes ont été également décrites (Rickard, 1969). Dans tous les cas, ces sulfures de fer sont caractérisés par leurs effets cathodiques sur

la réaction de réduction de l'hydrogène qui mène indirectement à l'augmentation de la vitesse de corrosion. Dans une grande majorité des cas, le processus de biocorrosion est associé à la rupture de passivité par les produits métaboliques agressifs résultants de l'activité des BSR et qui sont dispersés dans le milieu. De la même manière, d'autres anions capables de faciliter la corrosion localisée sont fréquemment présents dans l'environnement, tels que les chlorures qui augmentent l'agressivité des composés sulfurés.

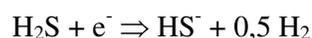
Selon la théorie de la dépolarisation cathodique, première approche rationnelle dans la compréhension de la corrosion de l'acier et du fer par des BSR en environnement anaérobie, l'attaque par biocorrosion peut être attribuée à la capacité des bactéries à enlever l'hydrogène par leurs systèmes enzymatiques (hydrogénase) qui obtiennent ainsi une nouvelle source d'énergie (Cord-Ruwisch et al., 1986). Ainsi, la réaction de corrosion serait indirectement accélérée par la dépolarisation de la cathode par le retrait de l'hydrogène atomique des zones cathodiques sur la surface du fer. Cette réaction serait couplée à la réduction du sulfate en sulfure, et les produits de corrosion résultants seraient le sulfure ferreux et l'hydroxyde de fer comme présenté dans le tableau 1.

tableau 1 : séquence réactionnelle de la théorie de la dépolarisation cathodique

Réaction globale	$4 \text{ Fe} + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ Fe(OH)}_2 + \text{FeS} + 2 \text{ HO}^-$		
Métal	$4 \text{ Fe} \rightarrow 4 \text{ Fe}^{2+} + 8 \text{ e}^-$	Anode	Cellule
	$8 \text{ H}^+ + 8 \text{ e}^- \rightarrow 8 \text{ H}_{\text{adsorbés}}$	Cathode	électrochimique
Solution	$8 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 8 \text{ H}^+ + 8 \text{ HO}^-$		Electrolyte
Micro-organismes	$\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{ H}_{\text{adsorbés}} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4 \text{ H}_2\text{O}$		Dépolarisation microbiologique
Produits de corrosion	$\text{Fe} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$	$3 \text{ Fe}^{2+} + 6 \text{ HO}^- \rightarrow 3 \text{ Fe(OH)}_2$	

Dans ce cas, le terme de dépolarisation n'était pas utilisé par les auteurs dans un sens strictement électrochimique, mais davantage pour indiquer qu'il existait une variation indéfinie dans le comportement électrochimique du métal. Les BSR, en utilisant l'hydrogène atomique dans la réaction de réduction du sulfate, devraient en fait augmenter la vitesse de corrosion en permettant à la réaction cathodique de se dérouler plus rapidement. La faisabilité de la dépolarisation cathodique a été expérimentalement démontrée par des expériences électrochimiques réalisées par Horvath (1960) et Booth et al. (1960, 1962<sup>a</sup> et 1962<sup>b</sup>).

Un rôle indirect des BSR dans la corrosion a été proposé par Costello (1974) qui suggérait que la dépolarisation cathodique pouvait être la conséquence de la présence du sulfure d'hydrogène dissout. La réaction cathodique peut alors être exprimée par :



Le rôle des bactéries dans la dépolarisation cathodique a été minimisé par King et al. (1973a) qui attribuaient cet effet au sulfure de fer. Un article (King et al., 1971) semble confirmer l'effet dépolarisant du sulfure de fer sur la réaction d'évolution de l'hydrogène. Un point faible de la théorie de la dépolarisation cathodique est le manque d'information sur le rôle des sulfures dans la stimulation de la réaction anodique. Comme la corrosion localisée et le processus de rupture sont dépendants de plusieurs facteurs expérimentaux, l'effet des sulfures a été étudié dans une série d'expériences de laboratoire en utilisant des solutions tamponnées basiques (Salvarezza et al., 1982) et neutres (Salvarezza et al., 1983) mais également des cultures de BSR en milieu salin (Videla, 1986a) avec des conditions expérimentales particulièrement bien définies. En analysant les résultats, une interprétation électrochimique du processus de biocorrosion sur l'acier au carbone en environnement anaérobie peut être résumée de la façon suivante (Videla, 1988) :

- l'effet des sulfures biogéniques sur la corrosion localisée de l'acier au carbone est similaire à celui des sulfures abiotiques ;
- en milieu neutre, les sulfures conduisent à la formation d'un film peu protecteur de mackinawite ;
- la rupture anodique de passivité serait la première étape dans le processus de biocorrosion. Ainsi, le rôle des BSR peut être indirect par la production d'espèces agressives comme les composés finaux ou intermédiaires de métabolisme. Les caractéristiques physico-chimiques de l'environnement liquide (pH, composition ionique, taux d'oxygène) peuvent modifier les effets des BSR en transformant la corrosion en passivation ;
- les effets de la dépolarisation cathodique attribuée à l'activité de l'hydrogénase ou aux films de sulfure de fer pourraient être développés après la rupture de passivité alors que le processus de biocorrosion se poursuit.
- l'action des sulfures biogéniques peut être augmentée par la présence d'anions dans l'environnement (Acosta et al., 1984) ou pour les consortia microbiens au sein des biofilms présents à la surface du métal (Costerton, 1984 ; Hamilton, 1991).

Plusieurs articles tentent de clarifier certains aspects de la biocorrosion de l'acier au carbone par les BSR. Crolet et al. (1993) suggèrent que les BSR sont capables de réguler le pH de leur environnement. Cette valeur de pH peut être altérée par des réactions secondaires impliquant des traces d'oxygène ou des ions ferreux. De même, Campaignolle et al. (1993) rapportent que les BSR sont capables de stabiliser la corrosion par piqûre de l'acier au carbone en milieu eau de mer désaérée, alors que d'autres bactéries telles que *Vibrio natriegens* apportent un effet protecteur contre la corrosion. Une autre étude (Crolet et al., 1995) sur les bactéries sulfurogènes non-BSR de conduites de production pétrolière a permis d'isoler et de caractériser des bactéries strictement anaérobies qui réduisaient le thiosulfate en hydrogène sulfuré et induisaient une corrosion localisée à des vitesses anormalement élevées. Ces points

conduisent à l'hypothèse que la réduction du thiosulfate par des bactéries non-BSR peut être la cause de plusieurs cas de biocorrosion sur site.

D'après le comportement vis-à-vis de la corrosion du fer, un mécanisme de piqûre microbienne sur de l'acier inoxydable a été par la suite publié (Newman et al., 1991). Les auteurs trouvaient que l'oxydation de solutions mixtes de sulfate et de sulfure produit un environnement qui est capable de piquer un acier inoxydable du type 304, même en absence de chlorures. Ainsi, les thiosulfates semblent être des agents de piqûre plus efficaces que les sulfures et ce à faible concentration.

Trois points importants associés à la biocorrosion de l'acier au carbone sont en rapport avec le rôle du soufre élémentaire, du fer soluble et de l'oxygène. Schaschl (1980) donne un mécanisme de cellules de concentration (similaires à une cellule à aération différentielle) où les bactéries ont un rôle actif pour isoler le métal des fortes concentrations de sulfure dissous dans les surfaces environnantes. Une interprétation plus récente du rôle du soufre dans la corrosion de l'acier au carbone (Schmitt, 1991) propose cinq étapes consécutives dans le processus global qui peut se résumer en deux étapes. Dans un premier temps, le sulfure de fer sur la surface métallique peut agir comme un film protecteur en limitant la diffusion d'ions ferreux à travers le film de sulfure. Dans un second temps, une fois le film protecteur rompu, le soufre agit comme un dépolarisant cathodique en créant une cellule électrochimique où le soufre est un accepteur d'électron.

Quand des techniques de cultures continues sont utilisées sur des périodes très longues (Tiller, 1982), il a été noté que de faibles vitesses de corrosion étaient observées quel que soit le moment où un film ferreux fin et adhérent recouvrait la surface métallique. Réciproquement, quand ce film était rompu après de longues périodes d'exposition, une augmentation importante de la corrosion était observée. Le même effet peut être obtenu en présence de fortes concentrations en fer soluble qui permettent la formation de précipités noirs en masse plutôt que la formation de films de sulfure de fer adhérents. De plus amples recherches dans le passage de la mackinawite à la greigite (Mara et al., 1972) produit dans un milieu pauvre en fer conduit à un effet similaire sur la vitesse de corrosion. Ainsi, trois conclusions principales peuvent être énoncées à la vue des résultats précédents :

- les fortes vitesses de corrosion sont indépendantes de l'activité bactérienne ;
- le type de sulfure de fer joue un rôle clé dans le processus ;
- ses effets peuvent aller de protecteur (quand des films adhérents et continus sont formés à la surface du métal en présence de faibles concentrations en fer soluble) à corrodant

(quand le film protecteur est rompu ou que des précipités importants et non adhérents sont présents pour de fortes concentrations en fer soluble dans le milieu).

Dans une série d'articles publiés dans les années 1970, King et al. (1973b, 1976) confirment le caractère protecteur du film de sulfure de fer de type mackinawite qui, par la suite, se désagrège physiquement en greigite ou en smythite et en pyrrhotite dans un milieu à forte concentration en fer soluble, conduisant dans tous les cas à une perte de protection. Selon l'état de l'art sur le sujet, il est admis que la biocorrosion de l'acier au carbone en environnement anaérobie était principalement développée par la stimulation cathodique des cellules électrochimiques établies entre les zones anodiques (l'acier) et les régions cathodiques de dépôts de sulfure de fer.

Lee et Characklis (1991, 1993a) ont étudié les processus de corrosion anaérobie de l'acier au carbone en présence et en absence de biofilms anaérobies. Les résultats montraient que dans un milieu sans fer, il n'y avait pas de corrosion notable et le biofilm ne contenait pas de fer. Réciproquement, quand la surface d'acier était préalablement recouverte d'un film de sulfure de fer avant que les bactéries ne s'attachent et ne développent un biofilm, la corrosion localisée était évidente là où le film de sulfure de fer ou le substrat métallique présentaient des imperfections. Ainsi, selon l'interprétation des auteurs, le sulfure de fer peu adhérent augmente le processus de corrosion par dépolarisation cathodique. Des biofilms de cultures mixtes de BSR semblent avoir un rôle indirect important dans le processus de biocorrosion en fournissant continuellement du sulfure d'hydrogène et en gardant les sulfures de fer cathodiquement actifs.

Une des caractéristiques frappantes de la corrosion anaérobie du fer par les BSR est la différence entre les vitesses de corrosion mesurées lors d'expériences en laboratoire et celles directement mesurées sur le terrain. Jusqu'au milieu des années 1980, l'un des rares cas où les vitesses de corrosion et la morphologie de l'attaque observées en laboratoire étaient pratiquement identiques à celles obtenues sur le terrain a été rapporté par Hardy et al. (1984). Dans ces expériences, les vitesses de corrosion étaient très faibles en conditions d'anaérobiose stricte, mais augmentaient singulièrement quand de l'oxygène était ajouté au milieu. Les caractéristiques de cet environnement sont souvent retrouvées dans les sédiments de fond marin associés à la production offshore, où des vitesses importantes de corrosion par piqûre sont trouvées quand les conditions aérobies sont prédominantes (tableau 2).

tableau 2 : vitesses de corrosion de l'acier doux par l'activité des BSR en absence et en présence d'oxygène

Environnement		Vitesse de corrosion (mm/an)
Fond marin	Anaérobie	0,7
Plate-forme sur fond marin	Aérobie	3,6-11,3
Colonne	Anaérobie	0,7
Colonne	Aérobie	10-17
Flacon	Anaérobie	1,2
Flacon	Aérobie	25,6
Géothermal	Anaérobie	5,9
Géothermal	Aérobie	13,8-53,1

Une série d'études réalisée par Lee et al. (1992, 1993a, 1993b, 1993c, 1994) avaient pour objectif de clarifier l'effet de l'oxygène sur la corrosion de l'acier au carbone quand des biofilms de culture mixte de BSR étaient formés. Les principaux résultats de ces expériences sont :

- de faibles concentrations d'oxygène dissous au sein du biofilm étaient atteintes au début des expériences du fait de l'activité bactérienne. Cette diminution de concentration en oxygène était accompagnée d'une diminution du courant cathodique.
- après une période d'environ 40 jours, avec de très faibles concentrations en oxygène dans le milieu, aucune trace d'oxygène n'était détectée à la base du biofilm. Cette constatation était accompagnée par une augmentation des courants cathodiques et anodiques. Une augmentation dans l'attaque par piqûre était également observée à ce moment de l'expérience, et les pics de soufre, de fer et d'oxygène étaient détectés par spectroscopie Auger.
- une corrélation était observée entre les pics de soufre et d'oxygène. Alors que le soufre coïncidait avec les piqûres, l'oxygène était associé aux surfaces entourant les piqûres.

Des expériences supplémentaires, incluant une évaluation chimique des sulfures de fer et du soufre élémentaire complétée par du MEB ou de la spectroscopie Auger sur la surface métallique, ont permis aux auteurs de conclure que la corrosion par piqûre influencée par les BSR était clairement dirigée par la présence de zones importantes recouvertes de sulfure de fer autour des piqûres et par la génération de cellules actives galvaniques avec le métal anodique à la base de la piqûre.

Il a été suggéré (Nielsen et al., 1993) que les BSR tout comme les produits de corrosion et le sulfure biogène sont capables d'augmenter la réaction cathodique en agissant comme transporteurs d'électrons entre le substrat métallique et l'interface oxygène dans le biofilm. Cette hypothèse est confirmée par le travail de Newman (1991), suggérant que la principale action du sulfure d'hydrogène biogène serait de stimuler l'attaque localisée sur les sites anaérobies, alors que le courant cathodique serait fourni par la réduction de l'oxygène ou du soufre.

Les diagrammes schématiques (Lee et al., 1995) décrivant les processus de transport et de transformation associés à la biocorrosion de l'acier au carbone dans un biofilm strictement anaérobie et dans des biofilms anaérobie/aérobie sont respectivement présentés en figure 6 et en figure 7.

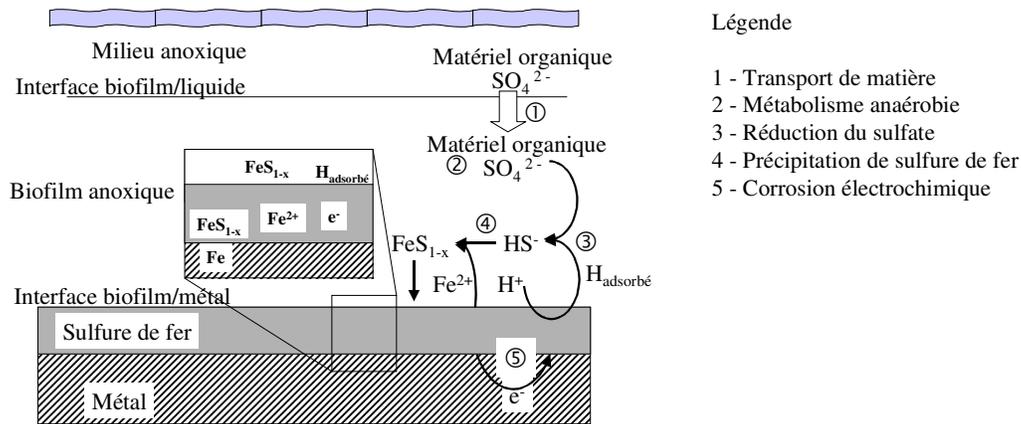


figure 6 : représentation des processus de transport et de transformation lors de la biocorrosion de l'acier au carbone dans un biofilm anaérobie stricte (d'après Lee et al., 1995)

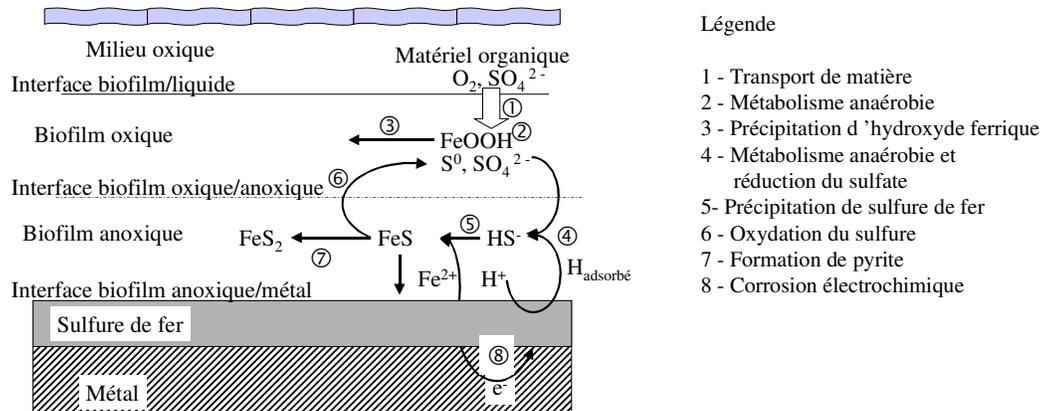


figure 7 : représentation des processus de transport et de transformation lors de la biocorrosion de l'acier au carbone dans un biofilm aérobie/anaérobie (d'après Lee et al., 1995)

Ainsi, le métabolisme des BSR amène à l'interface métal/solution plusieurs composés du soufre aux caractéristiques corrosives, qu'ils soient des composés intermédiaires ou finaux de métabolisme. Ces composés sont corrosifs pour l'acier au carbone principalement par la transformation des sulfures qui stimulent la corrosion par un mécanisme de dépolarisation anodique.

De plus, la biocorrosion des aciers au carbone est fortement influencée par la nature et la structure des films de sulfure produits durant le processus de corrosion. Les caractéristiques environnementales de l'interface métal/biofilm/solution et les paramètres physico-chimiques (pH, concentration ionique, taux d'oxygène) conditionnent fortement la nature chimique et physique des films de sulfure qui peuvent aller de protecteur à corrodant. L'action des sulfures dans la corrosion peut être augmentée par d'autres anions agressifs déjà présents dans le milieu.

Enfin, les films adhérents de sulfure de fer sont protecteurs, alors que les dépôts grossiers et peu adhérents augmentent les vitesses de corrosion. L'entrée d'oxygène dans le système augmente fortement les vitesses de corrosion principalement par la variation de la nature chimique des sulfures de fer et par la production de soufre. Ces deux composés peuvent procurer des réactifs cathodiques additionnels à la réaction de corrosion, en agissant comme des transporteurs d'électrons entre le métal et l'interface oxygène au sein du biofilm.

### ***1.B - Moyens de détection pour une recherche en laboratoire ou pour une application industrielle.***

#### **1.B.1 - Méthodes électrochimiques pour évaluer la biocorrosion en laboratoire**

Les principes de base de la corrosion électrochimique sont valables pour la biocorrosion et peuvent être utilisés pour interpréter l'accélération du processus de corrosion par les micro-organismes dans différents milieux aqueux en conditions aérobies ou anaérobies.

La biocorrosion est rarement interprétée par un unique mécanisme ; elle n'est de plus pas uniquement causée par une seule espèce de micro-organismes (Videla, 1988 ; Westlake et al., 1986, Edyvean et al., 1983). De plus, il a été noté que la colonisation microbienne de métaux passifs peut radicalement changer leur résistance (Videla, 1991a) jusqu'à la rupture de passivité en changeant localement la concentration en ions, le pH et les gradients d'oxygène. Ces variations induiraient des modifications importantes dans le comportement électrochimique du métal et dans les constantes électrochimiques mesurées lors d'expériences en laboratoire.

Dans les études électrochimiques classiques, l'interface entre un métal et l'électrolyte environnant est caractérisée par une certaine distribution de charges donnant ainsi le jour à une couche dite double couche électrique (Bockris et al., 1970). Cependant, à la vue des nouvelles connaissances sur la biocorrosion, il peut être facilement déduit que ce comportement est très différent de celui correspondant à l'interface solution/métal associée à

la biocorrosion (Videla, 1989). Par conséquent, les concepts électrochimiques utilisés pour l'analyse de la corrosion inorganique devront être adaptés aux caractéristiques de l'interface biologiquement conditionnée.

Une grande variété de techniques électrochimiques telles que les mesures de potentiel de corrosion et de potentiel rédox, la polarisation potentiodynamique et de Tafel, les sondes de polarisation linéaire et de résistance électrique, et plusieurs techniques électrochimiques modernes telles que les méthodes en courant alternatif ou le bruit électrochimique ont été recensées par plusieurs auteurs en relation avec leur utilisation dans l'évaluation de la biocorrosion (Duquette, 1996 ; Dexter et al., 1991 ; Mansfeld et al., 1990a). Les paramètres et techniques électrochimiques utilisés dans l'étude de la biocorrosion seront brièvement décrites.

Ainsi, Schmitt a réalisé une liste des différentes méthodes électrochimiques pour suivre la formation du biofilm et de la corrosion microbienne (1997 et 1999). Les conclusions obtenues sur chacune des principales techniques sont décrites dans le tableau 3. Ce tableau est complété en indiquant les techniques secondaires ainsi que les domaines d'application de l'ensemble des outils électrochimiques cités.

#### **1.B.1.a - Potentiel libre ou potentiel de corrosion**

Le potentiel libre ou potentiel de corrosion d'un métal se mesure en déterminant la différence de tension entre le métal immergé dans un milieu corrosif et une électrode de référence adéquate (usuellement, une électrode de référence au calomel saturé, ECS). La grandeur et le signe du potentiel libre dépendent du métal lui-même, mais aussi de la composition, de la température et des données hydrodynamiques caractérisant l'électrolyte.

Le potentiel libre doit être mesuré en utilisant un circuit potentiométrique ou un voltmètre à haute impédance. Ces instruments de mesures sont capables de mesurer de faibles différences de potentiel sans générer de courant parasite. Si un voltmètre est utilisé, les polarités doivent être définies clairement.

Avantages : du fait de sa simplicité de mise en œuvre, la mesure du potentiel de corrosion a été utilisée pendant des années lors d'études de biocorrosion. Elle peut s'effectuer soit en laboratoire soit sur site et permet de faire la différence entre le comportement passif et la corrosion localisée pour un métal donné.

Inconvénients : il mesure à la fois les processus cathodiques et anodiques.

tableau 3 : méthodes de détection du biofilm et de la corrosion influencée microbiologiquement

Potentiel de corrosion (*)	Mesure facile mais difficilement interprétable dans le cas d'une corrosion microbienne.
Potentiel rédox	Très limité pour suivre les changements de la solution engendrés par l'activité bactérienne. Risque de corrosion par des BSR dans les sols (Starkey et al., 1945). Comportement de corrosion de l'aluminium, du nickel et du zinc dans des cultures de différentes bactéries (Guillaume et al., 1974). Rôle de différents contaminants de systèmes biphasiques essence/eau sur la corrosion des alliages d'aluminium (Salvarezza et al., 1981).
Polarisation de Tafel (*)	Interprétation facile des résultats mais incertitude sur l'identification des régions de Tafel.
Techniques de balayage potentiodynamique (*)	Evaluation du comportement des métaux passifs vis-à-vis de la corrosion mais influence des paramètres expérimentaux.
Résistance de polarisation (*)	Obtention d'informations sur la corrosion uniforme et non sur les piqûres occasionnées par le biofilm.
Technique de la cellule double	La mesure du courant galvanique pour mettre en évidence l'influence de l'activité microbiologique. Influence d'un <i>Pseudomonas</i> marin sur la corrosion du cuivre et l'effet de l'acide acétique biogénique sur la dépolarisation cathodique de l'acier inox (Little et al., 1986 et 1987).
Sondes de résistance électrique	Indication d'un changement dans la vitesse de corrosion générale mais interprétation difficile. Evaluation des risques de biocorrosion dans les industries pétrolières et dans les systèmes d'eau de refroidissement (Videla et al., 1990 et 1991b).
Impédance électrochimique (*)(**)	Nécessité d'une électrode en état stationnaire d'un point de vue de la corrosion et du biofilm.
Analyse de bruit électrochimique (*)(**)	Pas de perturbation du système de corrosion et de l'activité bactérienne.
Temps d'induction pour la nucléation de piqûre	Evaluation de la biocorrosion uniquement en laboratoire. Influence de différents métabolites de la mousse <i>H. resinae</i> sur le comportement des alliages d'aluminium vis-à-vis de la corrosion (Salvarezza et al., 1986 ; Videla, 1986b).
Technique de l'électrode vibrante	Méthode destructive du biofilm. Association nécessaire avec d'autres méthodes d'investigations.
Technique de la bi-électrode (*)(**)	Obtention d'une cartographie de densité de courant pour une corrosion localisée sur un coupon métallique. Application en laboratoire uniquement.

(\*) : ces techniques sont présentées dans ce chapitre.

(\*\*) : ces techniques sont détaillées dans la deuxième partie du manuscrit

Applications : cette méthode a été utilisée pour évaluer le comportement vis-à-vis de la corrosion d'échantillons d'acier enterrés dans les sols (Starkey et al., 1945) et lors d'expériences de laboratoire avec des cultures de BSR (Booth, 1971). La corrosivité de métabolites sur les aciers (Keresztes et al., 1998) et l'influence des biofilms et de la corrosion sur des aciers inoxydables dans l'eau de mer ont été étudiées (Dexter, 1995b).

### 1.B.1.b - Méthodes de polarisation en courant direct

Ces méthodes sont basées sur les diagrammes courant/tension d'Evans qui montrent graphiquement la relation entre le potentiel réversible des anodes et des cathodes et le comportement de polarisation des réactions anodiques et cathodiques. Ces deux réactions sont représentées par des courbes linéaires sur un graphique représentant le potentiel en fonction du log de courant : les valeurs obtenues au point d'intersection des deux courbes correspondent au potentiel de corrosion et au courant de corrosion.

#### $\alpha$ – Polarisation de Tafel

En pratique, les courbes courant/tension dérivent de la linéarité dans le voisinage du potentiel de corrosion ; elles possèderaient cependant une partie linéaire, appelée région de Tafel. L'extrapolation de ces segments linéaires des courbes anodiques et cathodiques jusqu'au potentiel de corrosion donne la densité de courant de corrosion (Dexter et al., 1991), et ce dans le cas d'une corrosion généralisée.

Dans ces conditions, la densité de courant de corrosion, mesurée par la technique d'extrapolation, peut être convertie en vitesse de corrosion selon l'équation 1 :

$$R = 0,13 \frac{i_{\text{corr}} \cdot k}{\rho_m} \quad \text{équation 1}$$

où R est la vitesse de corrosion,  $i_{\text{corr}}$  la densité de courant de corrosion, k la masse équivalente du métal et  $\rho_m$  la densité du métal.

Applications : la polarisation galvanostatique a été fréquemment utilisée durant les années 60 pour l'étude de la biocorrosion de l'acier par des BSR afin d'évaluer l'influence de l'hydrogénase (Booth et al., 1960) ou du sulfure d'hydrogène (Costello, 1974) sur la dépolarisation cathodique du métal. Plus récemment, cette méthode a été utilisée pour estimer l'influence d'algues mortes lors du processus de corrosion d'acier 50D dans l'eau de mer (Edyvean et al., 1983) ou pour étudier le rôle des bactéries isolées de puits pétrolières dans la biocorrosion de l'acier doux (Westlake et al., 1986).

$\beta$  – Techniques de balayage potentiodynamique.

Ces techniques sont utiles pour caractériser ou prédire le comportement électrochimique des métaux qui se passivent par la formation d'un film passivant ou protecteur.

Les micro-organismes peuvent induire un déplacement de la courbe cathodique : la consommation d'oxygène par respiration (Pedersen et al., 1989 et 1991) ou la production de métabolites acides (Thomas et al., 1988) changent le comportement du métal ou de l'alliage vis-à-vis de la corrosion. Les résultats de ces effets, causés par les biofilms se formant sur de l'acier inoxydable dans de l'eau de mer, indiquent que le mécanisme correspond à l'influence du biofilm sur la cinétique cathodique (Dexter et al., 1987). La technique de balayage rapide a été révisée par Siebert (1986) et les techniques de base utilisées pour effectuer ces tests peuvent être trouvées dans l'American Society for Testing and Materials (ASTM) Standard G3 et G5 (1981,1982).

L'investigation consiste en un ou plusieurs balayages, commençant du potentiel de corrosion jusqu'aux régions passive et transpassive et retour au potentiel de corrosion initial (Siebert, 1986).

Applications : ces méthodes ont été utilisées pour différencier l'effet de sulfures abiotiques et biogéniques sur le comportement de l'acier dans l'eau de mer vis-à-vis de la corrosion (Salvarezza et al., 1980b), pour différencier la corrosivité de différents contaminants microbiens de carburant aéronautique sur les alliages d'aluminium (Salvarezza et al., 1979) et pour étudier le rôle de biofilm de bactéries mixtes (*Vibrio* marin et BSR) sur le comportement électrochimique de l'acier au carbone en milieu salin (Gaylarde et al., 1987).

$\chi$  – Méthode de résistance de polarisation

Cette méthode a été appliquée lors d'études de biocorrosion au cours des dernières années, soit en laboratoire, soit sur le terrain. La méthode est basée sur la relation linéaire entre les variations du potentiel appliqué et de la densité de courant résultante, quand les potentiels appliqués sont de 10 mV de part et d'autre du potentiel de corrosion. L'hypothèse utilisée pour cette technique est que l'interface métal/solution se comporte comme une simple résistance dont la grandeur est inversement proportionnelle au courant de corrosion (Stern et al., 1957). Ainsi,  $i_{\text{corr}}$  est définie par l'équation 2 :

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad \text{équation 2}$$

où  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont respectivement les pentes de Tafel anodique et cathodique. Généralement, il est accepté que le rapport  $\frac{\beta_a \beta_c}{2,3.(\beta_a + \beta_c)}$  entre les pentes de Tafel est une constante et par conséquent,  $i_{\text{corr}}$  peut être exprimée par l'équation 3 :

$$i_{\text{corr}} = B. \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad \text{équation 3}$$

En pratique, les systèmes électrochimiques sont souvent plus complexes que le simple modèle pris comme hypothèse dans cette méthode. Les surfaces métalliques en contact avec les environnements aqueux naturels ou industriels sont souvent couvertes de films biologiques ou organiques ; ceux-ci peuvent mener à un comportement de polarisation non linéaire (Dexter et al., 1991).

Applications : des études de l'influence microbiologique sur la corrosion en laboratoire (Dowling et al., 1987) ont été réalisées. Différents travaux ont également complété les mesures de perte de poids et les données de polarisation en laboratoire pour évaluer la biocorrosion dans les industries pétrolières (Videla et al., 1991b).

### **1.B.1.c - Méthode en courant alternatif : la Spectroscopie à Impédance Electrochimique (SIE)**

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique mesure non seulement la composante résistive, mais également les composantes capacitive et inductive d'une impédance de surface globale. Cette particularité est utile en présence de films non ou semi-conducteurs comme les peintures organiques ou les films d'oxydes métalliques. Beaucoup de films microbiologiques adsorbés à la surface des métaux immergés dans des milieux aqueux naturels ou industriels sont non-conducteurs électroniques et les techniques de SIE sont potentiellement utiles en leur présence. Quoiqu'il en soit, les mesures de SIE sont particulièrement utiles pour les systèmes électrolyte/métal impliquant des films minces et continus dans des solutions de faible conductivité. Cette situation est rarement rencontrée dans les cas de biocorrosion où les films organiques et biologiques tendent à générer un recouvrement hétérogène plutôt que continu de la surface. De plus, les biofilms bactériens varient continuellement en épaisseur, et il est peu fréquent de trouver des biofilms qui sont à la fois minces et continus. Néanmoins, la SIE devrait fournir des informations sur les électrodes recouvertes de biofilm et peut aider à évaluer le degré de recouvrement.

Avantages : la SIE est capable de distinguer les réactions électrochimiques selon leur temps de relaxation. L'une des plus célèbres utilisations a été de déterminer la performance de différents types de revêtements organiques comme les peintures.

Inconvénients : une instrumentation coûteuse et complexe est nécessaire. Cette technique demande également une bonne connaissance électrochimique pour l'interprétation des données. Une modélisation de l'interface métal/solution est alors réalisée et peut se traduire sous la forme de circuits électriques équivalents. Ces modèles sont difficiles à appliquer dans le cas de surfaces recouvertes de biofilm, ce qui demande une extrapolation des données. Les biofilms sont des entités dynamiques changeant continuellement sous l'influence du métabolisme bactérien. De tels changements peuvent provoquer à court terme des fluctuations et une attaque localisée sous le biofilm ; la méthode classique de SIE n'est alors plus directement applicable.

Applications : plusieurs articles de Mansfeld et al. (1990b et 1994a) sur différentes applications de cette technique ont été présentés pour une étude de la biocorrosion. La revue de Mansfeld et al. (1994b) est également recommandée.

#### **1.B.1.d - Analyse du bruit électrochimique**

Cette technique, récemment appliquée à la biocorrosion pour des études en laboratoire et sur le terrain, suit aussi bien les fluctuations de potentiel que de courant en fonction du temps. L'analyse du bruit électrochimique ne nécessite pas de signal externe et est relativement simple à mettre en œuvre.

Théoriquement, plus la fréquence et l'amplitude des fluctuations de potentiel observées durant l'attaque du métal sont importantes, plus le nombre d'évènements participant au processus de corrosion et ainsi la vitesse de corrosion sont élevées.

Cette technique est utilisée pour des études de corrosion localisée et, bien que de nombreux articles se concentrent sur le bruit en potentiel seul, peu de chercheurs utilisent les mesures de bruit en courant en dépit du fait que ce dernier semble être plus proche du phénomène de corrosion localisé que le bruit en potentiel (Mansfeld et al., 1994b).

L'analyse du bruit est présentée comme une technique très prometteuse dans les études sur terrain et pour la détection de la corrosion. Son application au phénomène de biocorrosion a débuté au début des années 80 avec Iverson (1984) pour évaluer la biocorrosion anaérobie de l'acier par des BSR. Les fluctuations de potentiel accompagnant la rupture du film de sulfure

de fer produit par les BSR sur l'acier ont été enregistrées en laboratoire et sur des pipelines d'acier enterrés sur site naturel.

Avantages : cette technique est relativement facile à appliquer et ne demande pas de générateur de signal externe. Elle est spécialement adaptée à l'étude du phénomène de corrosion localisée. De part l'importance de l'attaque localisée dans la biocorrosion, l'analyse du bruit peut jouer un rôle important dans l'étude des participations microbiologiques. De plus, elle est applicable pour des investigations en laboratoire ou sur le terrain.

Inconvénients : elle nécessite une instrumentation particulière et une bonne connaissance en électrochimie et traitement du signal pour l'interprétation des résultats.

Applications : elle a été utilisée pour l'étude de corrosion anaérobie de l'acier par des BSR (Iverson, 1986b), pour étudier l'effet des BSR sur la corrosion du béton armé (Moosavi et al., 1986) et pour détecter la biocorrosion sur site (Winters et al., 1993).

### 1.B.1.e - Technique de la bi-électrode

Au cours des années 1990, des techniques expérimentales ont été développées pour faciliter l'étude de processus électrochimiques locaux : balayage par électrode vibrante (Isaacs et al., 1981), spectroscopie d'impédance électrochimique locale (Lillard et al., 1992), mesure par bi-électrode (Bayet et al., 1998). Ces méthodes sont basées sur la relation existant entre la différence de potentiel entre deux points voisins de la solution et la densité de courant local : celle-ci est donnée par l'équation 4.

$$i_{\text{local}} = \Delta\phi \cdot \frac{\kappa}{d} \quad \text{équation 4}$$

où  $\Delta\phi$  est la différence de potentiel mesurée entre les deux points séparés d'une distance  $d$ ,  $\kappa$  est la conductivité de l'électrolyte.

Par extension, l'impédance locale  $Z_{\text{local}}$  peut être déterminée, en prenant en compte le potentiel de perturbation appliqué au système, selon l'équation 5:

$$Z_{\text{local}} = \frac{V_{\text{perturbation}}}{i_{\text{local}}} \quad \text{équation 5}$$

où  $V_{\text{perturbation}}$  est le potentiel de perturbation et  $i_{\text{local}}$  la densité de courant local.

Avantages : une étude précise des caractéristiques électrochimiques locales est réalisable sur une électrode métallique, site d'une corrosion localisée notamment. Une cartographie des mesures rend compte des variations de valeurs.

Inconvénients : les résultats dépendent du diamètre des micro-électrodes et de la distance les séparant. Ces deux paramètres entraînent une limitation dans la résolution de la cartographie.

Applications : elle a été utilisée pour caractériser les défauts dans les revêtements organiques déposés à la surface de métaux (Wittman et al., 1995). Elle a été également associée à des mesures de pH local et de potentiel libre pour étudier la détérioration d'un alliage d'aluminium en environnement aqueux (Mierisch et al., 1998).

En conclusion, la biocorrosion est un processus électrochimique dû à la colonisation microbienne à la surfaces de métaux à travers des biofilms adhérents. La participation microbiologique dans la réaction de corrosion peut sévèrement altérer le comportement vis-à-vis de la corrosion et la résistance à la rupture du film passif en provoquant des variations localisées du pH, du gradient d'oxygène, de la concentration des ions au voisinage de l'interface métal/solution. Ces variations perturbent les paramètres électrochimiques utilisés dans les méthodes expérimentales d'évaluation de la biocorrosion.

Les méthodes électrochimiques peuvent être utilisées pour évaluer les effets microbiens sur la corrosion soit en laboratoire soit sur le terrain. Cependant, toutes ces méthodes sont des techniques efficaces lorsque les conditions électrochimiques et chimiques à la surface du métal sont uniformes et à l'équilibre. Réciproquement, les biofilms tendent à créer des conditions non uniformes et hors équilibre. Ainsi, toutes les techniques électrochimiques décrites dans ce chapitre devront être appliquées avec précaution au phénomène de biocorrosion pour éviter une mauvaise interprétation des résultats.

Une investigation optimale consistera, tant que possible, à associer plusieurs concepts et méthodes électrochimiques à des observations visuelles, à de la microscopie, à des techniques d'analyse de surface innovantes et à une analyse microbiologique solide pour parvenir à une caractérisation adéquate des micro-organismes responsables, de leurs interactions et des effets de leur activité et de leurs produits métaboliques sur la corrosion.

### 1.B.2 - Détecter la biocorrosion dans un contexte industriel

Une structure industrielle présente un environnement complexe dans lequel la biocorrosion peut potentiellement apparaître. Des exemples sont donnés par les circuits de refroidissement ou d'injection dans l'industrie des procédés ou de production pétrolière, les citernes de stockages, les équipements de traitements des eaux usées, les usines nucléaires, thermiques et hydroélectriques. Différentes conditions opérationnelles peuvent être présentes dans le

système : écoulement turbulent ou des eaux stagnantes, des surfaces lisses ou rugueuses et des matériaux de structure différente comme les métaux, les ciments et les plastiques.

Le contrôle et la détection de la corrosion inorganique ont été les deux objectifs majeurs des spécialistes du traitement de l'eau de refroidissement dans le passé. Malgré cela, un traitement d'inhibition de corrosion efficace seul ne garantit pas que les effets négatifs de la biocorrosion et du biofouling dans l'efficacité d'un échangeur de chaleur soient supprimés. Aujourd'hui, le point important est d'améliorer les méthodes pour maintenir les performances des échangeurs de chaleur en contrôlant les dépôts biologiques et en conservant l'inhibition de corrosion. Pour y parvenir, une compréhension adéquate des effets biologiques des biofilms sur le processus de corrosion est encore nécessaire pour garantir les traitements efficaces. Ainsi, la relation entre la corrosion inorganique et le biofouling de l'équipement d'échangeur de chaleur doit être contrôlée si une rentabilité à long terme est envisagée (Videla et al., 1992).

Les programmes de détection pour le biofouling et la biocorrosion ont été principalement dévolus à l'évaluation des populations planctoniques dans les échantillons d'eau et de la corrosion par des mesures de perte de poids, de résistance électrique. Les principales objections (Gilbert et al., 1987) à ce type d'approche de détection est que les populations planctoniques ne sont pas le reflet du type et du nombre d'organismes vivants dans le biofilm, cause d'un risque de biodétérioration. Ainsi, les méthodes de détection adoptées doivent procurer des informations sur des biofilms bien établis comme ceux développés dans l'eau du système.

L'apparition de la biocorrosion est liée à la présence du biofilm. Comme il n'existe pas de capteur de biocorrosion, les industriels se sont tournés vers l'utilisation de capteurs de biofilm pour évaluer l'efficacité des traitements par biocide. Ceci explique le fréquent amalgame fait entre capteur de biofilm et capteur de biocorrosion.

#### **1.B.2.a - Détection du biofilm par des méthodes électrochimiques**

Un des inconvénients majeurs des programmes de détection de biocorrosion pour le suivi sur site a été l'incapacité d'évaluer la corrosion et les interactions du biofilm en temps réel. Dans ce sens, un développement récent dans l'évaluation en ligne du biofouling et de la corrosion basée sur un capteur de détection combiné pour la corrosion et le biofouling a été rapporté (Stokes et al., 1994 ; Winters et al., 1993). L'instrument est capable de procurer une indication de l'activité de corrosion sous les conditions de transfert de chaleur au niveau d'une paroi d'une conduite d'une unité d'échangeur de chaleur et est aussi capable d'évaluer

le risque de biocorrosion dans les mêmes conditions d'opération du système. Le détecteur combiné comprend un échangeur de chaleur miniature, une unité de contrôle électronique de chaleur et de circulation et un collecteur de données lié à un appareil électronique d'acquisition.

Trois techniques électrochimiques sont utilisées pour indiquer la tendance au biofouling et pour ainsi donner des informations sur la corrosion : le suivi du potentiel libre d'un coupon métallique, le bruit électrochimique en courant et la résistance de polarisation linéaire. Ces méthodes apportent une indication continue du comportement de corrosion à partir de dépôts de corrosion sous des conditions de transfert de chaleur. Selon les auteurs, le système de détection a été utile pour sélectionner, contrôler et optimiser les programmes de traitement par biocide et pour réduire les pertes de transfert de chaleur, diminuer les réparations et les coûts de maintenance.

Certaines de ces techniques sont largement utilisées pour suivre la formation du biofilm. Selon Salvago et al. (1994), une simple mesure électrochimique du courant et du potentiel lors de la réduction de l'oxygène permet de suivre la croissance du biofilm. Un film passif se forme à la surface des aciers inoxydables exposés en eau de mer. La mesure du potentiel et/ou du courant de réduction de l'oxygène est alors caractéristique de l'interface film passif/biofilm. En considérant le biofilm dans un état stationnaire, tout l'oxygène qui arrive à la surface du biofilm doit être réduit à l'interface film passif/biofilm selon un processus cathodique. Le biofilm peut alors influencer la valeur du courant obtenu par son épaisseur et sa capacité à permettre la diffusion de l'oxygène. L'activité biologique du biofilm peut également conduire à une modification de la nature des couches passives et du processus de réduction de l'oxygène (Lebozec, 2000).

Un autre appareil de détection en ligne pour l'activité du biofilm dans l'eau de refroidissement utilise un capteur électrochimique (BIOGEORGE) qui détecte les changements dans les réactions électrochimiques induites par les biofilms sur les électrodes en acier inox (Licina et al., 1992, 1993a et 1993b). Le capteur (figure 8) consiste en deux électrodes identiques montées dans un corps d'acier inox. Comme il peut être vu sur la figure, chaque électrode est faite d'une série de disques d'acier inox identiques. Un jeu de ces disques est polarisé par rapport à l'autre pendant approximativement 1 heure par jour en conservant la même polarité. Durant les périodes de mesures, les électrodes sont connectées par l'intermédiaire d'un ampèremètre à résistance nulle et les courants et les potentiels sont détectés en continu. En plus de l'acier inox type 316, des disques de cuivre-nickel 90-10 et de

titane étaient utilisés dans la conception des capteurs pour des milieux salins (Licina et al., 1995).

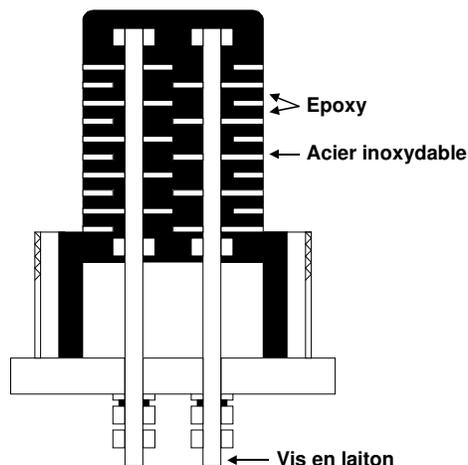


figure 8 : capteur BIOGEORGE™ (d'après Licina et al., 1993a)

En résumé, les dépôts tels que les biofilms, qui induisent une augmentation dans le courant requis pour parvenir au potentiel appliqué, sont détectés par mesure du courant circulant durant le cycle de polarisation. Par exemple, les dépôts biologiques qui sont capables soit de catalyser la réduction de l'oxygène dans un environnement aéré soit de produire des réactions cathodiques alternatives devraient être plus faciles à détecter en mesurant les changements de courant. Selon les auteurs (Licina et al., 1994a), le faible niveau de polarisation de la cathode peut également encourager la colonisation microbienne. Scotto et al. (1993) ont également montré que l'accumulation des exopolymères est facilitée par la polarisation cathodique du métal dû à un enrichissement en ions bivalents. En revanche, pour Dowling et al. (1988), les fluctuations de potentiel peuvent interrompre ou perturber la formation du biofilm. Il semble donc difficile de maîtriser les conséquences d'une polarisation sur le développement du biofilm. Cette polarisation doit entraîner dans tous les cas une différence de comportement entre les surfaces du capteur BIOGEORGE et les surfaces des canalisations étudiées.

La présence ou la nature des films à la surface des métaux peut aussi être détectée en mesurant la résistance ohmique, procurant une méthode alternative pour la détection des films organiques ou inorganiques (Licina et al., 1994b). Le courant rémanent même après l'enlèvement du potentiel appliqué ou 'courant généré' procure une indication de l'activité du biofilm sur le métal.

L'appareil de détection peut aider l'opérateur du système en prenant des mesures préventives ou d'atténuation, tel que le départ d'ajout de biocide, les variations dans le dosage, la vérification de l'opération pour l'équipement d'ajout de biocide.

Une détection électrochimique de la croissance du biofilm et de la corrosion dans l'eau de mer (Mollica et al., 1993a) a été utilisée pour évaluer l'influence d'ajout de chlore (Mollica et al., 1993b). Cet appareil de détection utilise un couple galvanique entre un tube d'acier inox et une anode de fer. Le courant galvanique général entre le fer et plusieurs sections de l'acier inox, tout comme le courant galvanique et le potentiel de chaque section du tube, sont mesurés et collectés par un système d'acquisition de données. Les électrodes de zinc sont utilisées comme référence et les potentiels sont par la suite exprimés par rapport à une ECS. Les résultats de test sur le terrain montrent une augmentation du courant galvanique dans la première phase de la croissance du biofilm sur la surface d'acier inoxydable. L'appareillage permet l'optimisation des traitements anti-fouling en contrôlant les concentrations en chlore et la fréquence d'injection pour minimiser la vitesse de recouvrement par le biofilm. Les travaux de Mollica ont donné lieu à la réalisation d'un capteur : le BIOX, breveté par le Service de Recherche de la ENEL en Italie. Cependant, selon la STELAR S.N.C., société fabricant et distribuant le BIOX, la détection du biofilm ne serait pas dépendante de la mesure du courant.

La méthode de signature est une nouvelle technique breveté par SINTEF SI dans les années 1985-1986 et maintenant disponible par CorrOcean (Strommen et al., 1993). La méthode par signature est non-intrusive et le suivi peut être directement réalisé par exemple sur la paroi d'une conduite sur une section relativement importante de la ligne de tube. La méthode peut détecter des attaques par corrosion dans une zone suffisamment importante pour que les électrodes détectent les attaques. La sensibilité est de 1/1000 de l'épaisseur de la paroi ou mieux pour la corrosion généralisée.

Le principe de la méthode de signature est le suivant : une matrice de petits capteurs sensibles, ou électrodes, est distribuée dans un réseau recouvrant la zone d'investigation. Un courant continu est appliqué à travers la matrice et la répartition du champ électrique est mesurée par la différence de potentiel entre les électrodes. La mesure du potentiel sur une paire A d'électrodes est calibrée par la mesure du potentiel entre une paire B d'électrodes de référence sur la section de référence et les valeurs initiales correspondantes quand le suivi est amorcé. Le coefficient d'empreinte (FC) est calculé selon l'équation 6 pour chaque jeu de mesures :

$$FC(A_i) = \frac{B_0}{A_0} \cdot \frac{A_i}{B_i} 1000 \text{ppt} \quad \text{équation 6}$$

où  $FC(A_i)$  est le coefficient d'empreinte au temps  $i$  pour une paire A d'électrodes,  $A_0$  est la différence de potentiel pour la paire A d'électrodes à l'instant initial,  $B_0$  est la différence de

potentiel pour la paire B de référence à l'instant initial,  $A_i$  est la différence de potentiel pour la paire A au temps  $i$  et  $B_i$  est la différence de potentiel pour la paire B au temps  $i$ .

Le coefficient d'empreinte est exprimé en parties par milliers (ppt) et correspond directement à l'épaisseur de la paroi. La capacité à détecter les piqûres (Daaland, 1996) est dépendante de l'emplacement des électrodes, qui doivent être disposées suffisamment près des attaques pour pouvoir les détecter. La profondeur plus que la largeur d'une attaque modifie le coefficient d'empreinte. Ainsi, la distance entre les électrodes doit être inférieure à 12 mm pour donner un signal fort à partir d'une piqûre de 2x2x2 mm sur un échantillon de 24 mm d'épaisseur.

La formation de couches conductrices (sulfure de fer) peut engendrer des signaux qui ne sont pas facilement interprétables compte tenu de la profondeur des piqûres et de la vitesse de corrosion, mais ce point reste à vérifier.

Rosales (1994) a décrit un détecteur dénommé 'H<sub>2</sub>O-X-MP', fournissant des informations rapides et faciles sur la présence des éléments dans l'eau et sur l'ampleur de la prolifération microbologique dans les cuves des pétroliers. Ce détecteur permet de connaître l'agressivité de la phase aqueuse envers les alliages d'aluminium, donnant des informations non seulement sur la croissance microbologique mais aussi sur le contenu en sel de l'eau. Le détecteur est constitué d'une sonde avec une bi-électrode et d'une commande électronique. La sonde est formée de deux électrodes concentriques métalliques, séparées par un matériau isolant, entre lesquelles circule un courant quand un potentiel est appliqué. Les caractéristiques de construction indiquent que le courant est proportionnel à la prolifération microbienne et à la quantité d'eau.

Dans le même esprit, la mesure par l'intermédiaire d'un ampèremètre à résistance nulle du courant galvanique entre deux électrodes de matériaux différents est traditionnellement utilisée pour déterminer le risque de corrosion galvanique ou l'entrée d'oxygène dans un environnement spécifique. Comme les attaques de biocorrosion sont caractérisées par des anodes et des cathodes locales, le même principe a été utilisé pour développer une technique, où des électrodes de même nature sont connectées pour amorcer artificiellement une piqûre sur l'anode (Chen et al., 1997 ; Campagnolle et al., 1997a et b). L'objectif de cette technique comme une technique de suivi est de donner une quantification du facteur de risque associé à une contamination bactérienne.

Les électrodes concentriques sont réalisées de sorte à avoir une cathode annulaire de grande surface qui entoure ou fait face à une anode circulaire de petite surface. Un courant faible

entre la cathode et l'anode est appliqué en utilisant un galvanostat qui impose une valeur de courant constant. L'utilisation d'une cathode de grande surface réduit la polarisation nécessaire entre l'anode et la cathode de sorte à ne pas trop perturber le biofilm par l'application du courant. Des changements dans le potentiel appliqué à l'anode sont enregistrés, et le courant galvanique entre la cathode et l'anode peut être mesuré par l'intermédiaire d'un ampèremètre à résistance nulle après que le courant imposé ait été coupé et que les deux électrodes du système aient été connectées.

Il y a un risque de court-circuit entre l'anode et la cathode par la génération de sulfures de fer et de produits de corrosion ; ceci peut être évité en plaçant les électrodes face à face plutôt que dans le même plan. Quoiqu'il en soit, l'utilisation d'électrodes concentriques se définit actuellement comme une technique d'investigation fondamentale.

Une méthode récente (Herbert-Guillou, 2000) permet la mesure in situ de l'épaisseur d'un biofilm pour des temps d'immersion de quelques jours à plusieurs mois. Elle est basée sur l'analyse du courant limite de réduction d'un traceur électrochimique (oxygène ou ferricyanure) et caractérise l'évolution du caractère élastique et de l'épaisseur moyenne des biofilms sur l'électrode d'investigation.

#### **1.B.2.b - Détection du biofilm par des moyens physiques et/ou biologiques.**

Un brevet américain, basé sur la capacité des micro-organismes à générer la fermentation, présente une certaine originalité (Cullimore et al., 1993). Le principe est le suivant : une cloche à base semi-perméable est placée dans un milieu de culture de micro-organismes. Lors de la formation d'un biofilm, des bactéries libèrent du gaz qui est piégé dans l'appareil qui est alors soulevé. Le temps de mise à flot donne une indication sur la quantité de biofilm formé.

Un autre système a été développé pour suivre la croissance de la biomasse par mesure de la pression dans un bio-réacteur aéré (Deront et al., 1998). Des billes servent de support au biofilm. La corrélation entre les mesures de pression et les nombres de Reynolds permet de déterminer la quantité de biomasse. L'activité biologique de la biomasse fixée est estimée à partir de la consommation d'oxygène et de la quantité de carbone organique total. Néanmoins, un tel capteur ne répond pas aux critères de précision, de sensibilité et de simplicité requis pour le suivi d'une biocorrosion.

Howsam et al. (1989) ont développé un petit réacteur dans lequel des prélèvements de biofilm sont réalisés et analysés par des méthodes microbiologiques. Cette méthode de suivi est en général destructive (Flemming, 1996) mais elle permet la détermination de paramètres

microbiologiques (morphologie et nombre de bactéries), de paramètres chimiques (composition de l'eau, quantité de carbone organique total, quantité d'azote et de phosphore), de paramètres biochimiques (protéines, carbohydrates, acide urique, lipides, ATP, activité respiratoire) et des paramètres physiques (masse, épaisseur, volume et propriétés spectroscopiques).

Un système de mesure de l'adénosine triphosphate ou ATP, appelé Bioscan™ (Chalut et al., 1995), permet d'identifier les biofilms et de contrôler l'utilisation de bio-dispersants (figure 9) par mesure spectrophotométrique UV-visible. Le détecteur repose sur la méthode classique de mesure de l'ATP. Il est peu destructif car seulement une petite partie du milieu est prélevée pour analyse. Le dispositif de la forme d'un stylo, utilisé dans le cadre du contrôle d'un biofilm, permet le prélèvement d'un échantillon de faible volume. Cet appareil présente deux inconvénients : d'une part, la mesure est fonction des cellules bactériennes et non du biofilm lui-même et d'autre part, il est sophistiqué et cher.

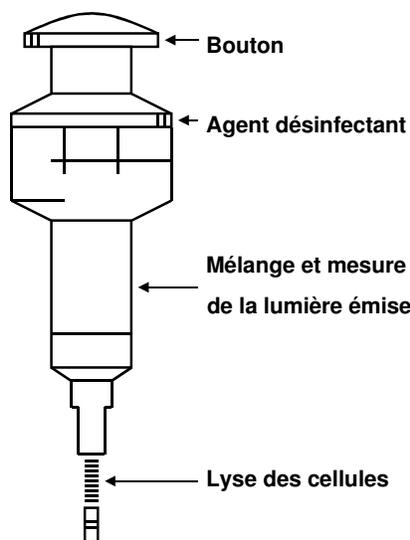


figure 9 : capteur Bioscan™ (d'après Chalut et al., 1995)

Pour Chumkhunthod et al. (1998), les microscopies à épifluorescence et électronique à balayage sont des méthodes rapides pour connaître l'efficacité de biocides contre les *Pseudomonas* contenues dans le biofilm. L'observation des surfaces permet de mettre directement en évidence la présence ou non de bactéries. Cependant, ces techniques ne sont pas liées au biofilm mais aux bactéries, elles ne sont pas immédiates et nécessitent la préparation des échantillons.

L'analyse de coupons pour détecter et suivre la formation du biofilm est une technique classique et souvent décrite dans la littérature (Lutterbach et al., 1997 ; Nekoksa et al., 1993).

Le principe de détection est d'immerger les échantillons pendant plusieurs semaines puis de pratiquer diverses analyses de la surface : pertes de poids (la dégradation du matériau est dans ce cas non négligeable), résistance de polarisation, énumération de souches bactériennes, identification et mesures de l'activité biologique.

Le premier système de suivi avec des échantillons en dérivation ou en série est le Robbins Device (Ruseska et al., 1982) où les coupons ont la forme de clous (figure 10). Ses principaux inconvénients sont des temps d'expérience assez longs et une réalisation complexe. De plus, les petits échantillons entraînent une perte d'informations sur toute la surface. Cependant l'utilisation des systèmes en dérivation est plus flexible et interfère moins sur les installations. Ce type de capteur peut aussi être utilisé notamment dans le cadre du contrôle de l'efficacité d'un biocide.

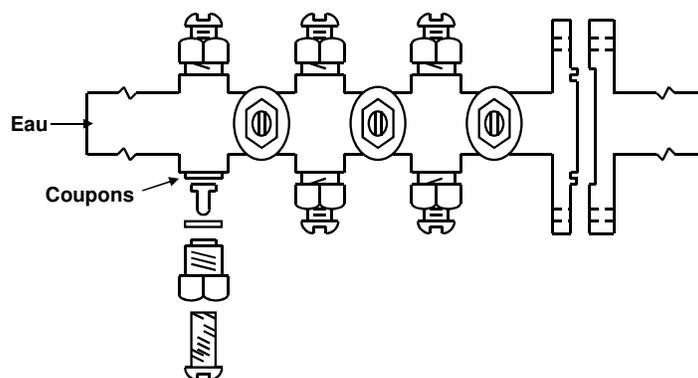


figure 10 : système Robbins (d'après Ruseska et al., 1982)

Un système développé plus récemment (RENApr<sup>TM</sup> soit Reusable, Non conventional Appliance) (Videla et al., 1990) est utilisé pour suivre les effets du biofouling et de la corrosion dans les circuits de refroidissement ou dans les conduites d'injection d'eau des gisements pétroliers.

Signalons l'existence d'un brevet américain concernant la détection du biofilm à partir de coupons (Peyton et al., 1997). Contrairement à la plupart des méthodes de coupons, il ne s'agit pas de métal mais de verre, pouvant ainsi être stérilisé avant toute utilisation. Le biofilm est analysé par les méthodes de microbiologie de façon à déterminer la quantité, le type et le taux de croissance des micro-organismes ainsi que les nutriments requis.

Mais les principaux inconvénients de ces méthodes de détection par coupon restent identiques : des temps de réponse très longs, des analyses ex situ, un personnel qualifié pour la mise en œuvre et l'interprétation des résultats.

---

La détection et le suivi du biofouling sont essentiels pour éviter les risques de biocorrosion dans les systèmes industriels. La biocorrosion peut bouleverser les performances des stratégies conventionnelles et efficaces de traitements de l'eau pour l'inhibition du biofouling et de la corrosion. A moins d'être contrôlée par des contre-mesures efficaces, la biocorrosion peut causer des attaques localisées sévères sous les biofilms, menant à des ruptures accélérées de métal.

Un suivi propre de l'influence de la biodétérioration sur les systèmes d'eau industriels demande une évaluation précise des paramètres biologiques et électrochimiques qui contribuent aux processus de biocorrosion et encouragent la croissance et la propagation de la population de bactéries sessiles.

Plusieurs outils valables sont disponibles pour identifier la nature des processus se mettant en place pour la biocorrosion et pour évaluer les résultats de programmes de contrôle. Des appareils multi-tâches facilitent la collection d'échantillons pour l'analyse des produits de corrosion et du biofilm, permettent la corrélation entre les données de laboratoire et celles du terrain pour une sélection de biocide et procurent une source utile d'information pour l'évaluation des traitements de contrôle.

Des techniques innovantes analytiques, microscopiques, microbiologiques et d'analyses de surface permettent le développement d'approches dignes de confiance des problèmes de biofouling. Elles représentent un progrès majeur dans la bataille contre la détérioration des matériaux et dans le suivi en ligne de l'évolution de la biocorrosion.

Aucun capteur n'existe actuellement pour une détection et un suivi de biocorrosion sur site industriel. Celui utilisé dans le présent travail permet de réaliser ces objectifs par une mesure du courant anodique généré par le développement d'une corrosion induite microbiologiquement.

## **CHAPITRE 2 : BIOCORROSION AMORCEE ARTIFICIELLEMENT ET INVESTIGATIONS EN CONDITIONS STATIONNAIRES**

Compte tenu de l'enjeu industriel dans la lutte contre la détérioration des structures métalliques par une corrosion induite microbiologiquement (20 à 30 % des cas de corrosion, dommages estimés à plusieurs milliards d'euros), un capteur de biocorrosion de nouvelle génération et le protocole associé se doivent d'être définis pour répondre aux attentes actuelles. L'idée première prend sa source dans le travail de thèse de Campaignolle (1997) et conduit à la conception d'un capteur de biocorrosion à électrodes concentriques en acier au carbone. Son atout principal est de détecter le courant de corrosion circulant entre les électrodes constitutives du capteur par un montage intégrant un ampèremètre à résistance nulle. Cette mesure est obtenue après un conditionnement électrochimique des surfaces métalliques : une piqûre est amorcée, le processus de biocorrosion est entretenu par l'activité métabolique du biofilm. Cependant, le courant enregistré constituait une mesure du facteur de risque de la corrosion bactérienne dans des conditions expérimentales spécifiques : il permettait de déceler un courant de corrosion dont la valeur s'avère plus importante que lors d'une corrosion simple.

### ***2.A - Introduction aux mesures de biocorrosion amorcée artificiellement***

#### **2.A.1 - Notion de couplage galvanique**

Un rappel est fait sur la notion de couplage galvanique entre deux électrodes métalliques dont les propriétés chimiques ou de surface sont différentes. Une circulation d'électrons entre une anode et une cathode conduit à la mesure d'un courant électrique, ce qui constitue un moyen de détection de corrosion. Les deux échantillons sont connectés par le biais d'un câble électrique et le circuit est complété à travers l'électrolyte. Il s'ensuit que tout couple de métaux non similaires en contact l'un avec l'autre dans un électrolyte produit une cellule galvanique : le couplage est alors réalisé et un courant circule entre les deux métaux considérés, de l'anode vers la cathode dans l'électrolyte. En considérant un métal  $M_1$  dont le potentiel libre caractéristique de l'interface est  $E_1$  et un métal  $M_2$  dont le potentiel libre est  $E_2$ , avec  $E_1 > E_2$ , un couplage galvanique impose un comportement cathodique au métal  $M_1$  et un comportement anodique au métal  $M_2$ . Une schématisation est donnée en figure 11 décrivant les réactions anodiques et cathodiques dans une cellule électrochimique.

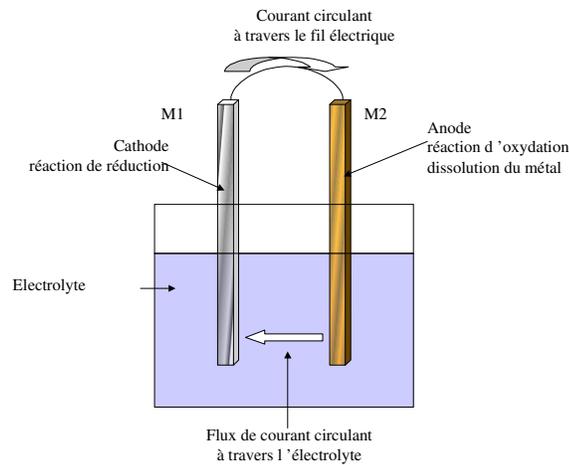


figure 11 : réactions anodiques et cathodiques lors d'un couplage galvanique dans une cellule électrochimique

Ce principe d'électrochimie est représenté (figure 12) en considérant les courbes courant/tension des métaux  $M_1$  et  $M_2$ . Il rend compte du couplage galvanique réalisé entre les deux électrodes, en définissant le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  résultant du couplage. Ce dernier est égal au courant de corrosion anodique  $I_a$  et à la valeur absolue du courant de corrosion cathodique  $I_c$ , respectivement attribués à l'anode et à la cathode du couple de corrosion  $M_1$ - $M_2$ .

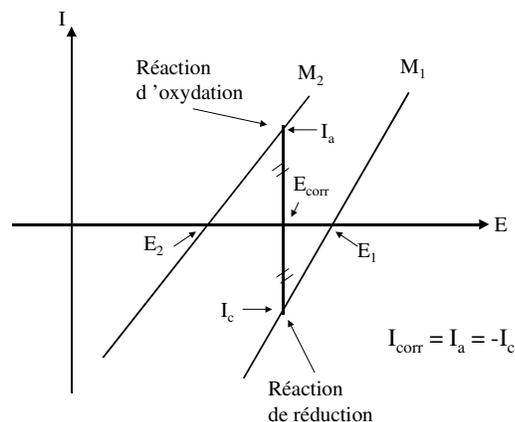


figure 12 : représentation du couplage galvanique par les courbes courant/tension pour les métaux  $M_1$  et  $M_2$

### 2.A.2 - Description du capteur de Biocorrosion à Electrodes Concentriques : le capteur BEC

Suite aux travaux de recherches doctorales de Campaignolle (1997), le principe du capteur développé par celui-ci est repris. Ce capteur est composé de deux anneaux et d'un disque métalliques concentriques. Le métal constitutif des électrodes est identique au métal de la

structure sur laquelle le futur capteur doit être installé. Après usinage des électrodes, les connexions électriques sont réalisées et l'ensemble est coulé dans une résine époxy marine. Un usinage final permet d'obtenir un capteur cylindrique pouvant être introduit dans une cellule d'électrochimie ou dans une structure métallique (figure 13). La dénomination des électrodes et leurs dimensions respectives sont données dans le tableau 4.

tableau 4 : caractéristiques géométriques des électrodes constitutives du capteur de biocorrosion à électrodes concentriques (capteur BEC)

	Diamètre interne (mm)	Diamètre externe (mm)	Surface (mm <sup>2</sup> )
Anneau externe (AE)	22	30	326
Anneau intermédiaire (AI)	4	10	66
Disque central (DC)	-	2	3.2

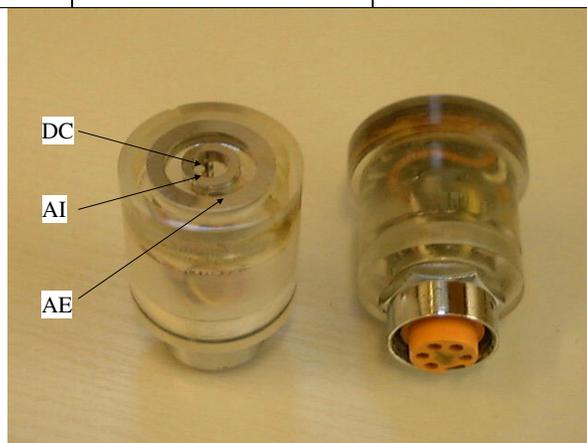


figure 13 : capteur de biocorrosion à électrodes concentriques (capteur BEC)

Dans cette étude, le métal est de l'acier au carbone API 5L, grade 50D. Sa composition est donnée en pourcentage élémentaire dans le tableau 5.

tableau 5 : pourcentages élémentaires de l'acier au carbone du capteur BEC

C	0,063	Cu	0,264
Mn	1,480	Al	0,052
Si	0,481	Ni	0,362
P	0,0039	Va	Traces
S	0,0006	Sn	0,0192
Cr	0,037	Ti	Traces
Mo	0,091	B	0,0004

La géométrie cylindrique est adoptée pour simplifier la modélisation des phénomènes électrochimiques ou électriques lors d'une expérience complète de biocorrosion. Dans le cadre d'une meilleure compréhension du phénomène de corrosion bactérienne, la séparation des réactions anodiques et cathodiques s'avère nécessaire et explique la présence de deux des électrodes lors de la conception du capteur. Ce point concerne le disque central et l'anneau externe, le premier jouant le rôle d'anode de biocorrosion et le second celui de cathode de

biocorrosion. Une troisième électrode, l'anneau intermédiaire, est intercalée afin de suivre la progression éventuelle d'un pont de sulfure de fer entre le disque central et l'anneau externe. La biocorrosion des aciers au carbone générant du sulfure de fer conducteur, le risque potentiel est l'établissement d'un court-circuit entre la cathode et l'anode de biocorrosion : la mesure du courant circulant librement entre les deux électrodes n'est alors plus possible par un montage électrique externe. Le contrôle systématique des potentiels des électrodes au cours d'une expérience de corrosion bactérienne permet de prévenir la formation de ce pont de sulfure de fer.

Pour convertir le courant de corrosion en vitesse de corrosion, l'équation 1 définie à la section 1.B.1 (page 29) peut être appliquée pour le calcul de vitesse de corrosion pour une corrosion se développant uniformément sur le disque central :

$$R = 1,1 \cdot \frac{I_{\text{corr}}}{S_{\text{corr}}} \quad \text{équation 7}$$

où  $R$  est la vitesse de corrosion exprimée en mm/an,  $I_{\text{corr}}$  (en  $\mu\text{A}$ ) le courant de corrosion circulant au niveau d'une surface métallique de surface active  $S_{\text{corr}}$  (en  $\text{mm}^2$ ).

Avant son introduction dans une cellule d'électrochimie pour des études en laboratoire, ou dans une structure industrielle pour un suivi de détérioration, le capteur BEC est poli sur des papiers abrasifs SiC de grades 180 à 800. Un nettoyage à l'eau puis à l'alcool à 90% précède sa mise en place.

La cellule d'électrochimie en Plexiglas<sup>®</sup> accueille une électrode de référence au calomel, une grille de platine et le capteur BEC (figure 14). Des ouvertures opposées assurent la circulation d'un milieu liquide à travers l'ensemble de la cellule d'électrochimie. L'étanchéité est réalisée par des joints toriques sur l'ensemble du montage. Les dimensions données dans le tableau 6 indiquent les dimensions internes de la cellule d'électrochimie.

tableau 6 : caractéristiques géométriques de la cellule d'électrochimie

Diamètre interne	3.5 cm
Longueur interne	8.5 cm
Volume interne	83 cm <sup>2</sup>

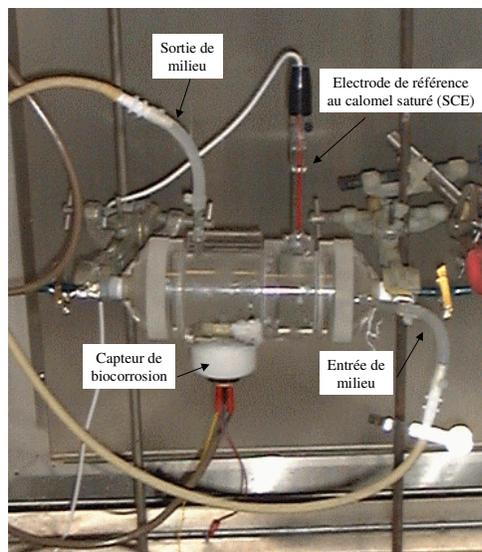


figure 14 : montage expérimental pour le suivi de biocorrosion en laboratoire

Avant la mise en place des différents accessoires et le démarrage d'une expérience de biocorrosion, la cellule d'électrochimie est soigneusement nettoyée à l'eau de Javel puis à l'eau déminéralisée stérile. La cellule équipée est placée dans une étuve réglée à 37,4°C : la disposition de la cellule d'électrochimie est telle que les électrodes du capteur BEC sont orientées vers le haut dans un plan horizontal. Un milieu 'eau de mer synthétique', dont la composition est donnée par la suite, est injecté dans la cellule avant que l'essai de biocorrosion ne soit commencé.

### 2.A.3 - Description du montage électrochimique

#### 2.A.3.a - Suivi du courant de corrosion et des potentiels

Lors d'une expérience de biocorrosion, les potentiels des électrodes métalliques et le courant de corrosion circulant entre les électrodes lorsque le phénomène de biocorrosion est établi sont enregistrés. En considérant dans ce paragraphe l'aspect purement électrochimique du processus de corrosion induite microbiologiquement, un montage électrique est réalisé afin de collecter le maximum d'informations lors d'une expérience. Il comprend (figure 15) un multimètre (2000 multimeter, Keithley) qui permet d'enregistrer des potentiels simultanément sur 10 voies réparties en deux groupes de 5 voies entrée/sortie. Chaque groupe de voies est associé à un potentiel de référence. Compte tenu des quantités représentatives du phénomène

de biocorrosion, un groupe de voies est dédié à l'enregistrement des potentiels par rapport à une électrode de référence ; le second groupe de voies enregistre le courant circulant entre les électrodes de biocorrosion. Pour ce dernier, le signal de courant doit au préalable être converti en signal tension, ce qui est réalisé par l'ampèremètre à résistance nulle, le signal étant disponible sur la sortie  $I_{out}$ . L'ensemble des données est transféré sur ordinateur : l'application FRQM développée au Laboratoire des Physiques des Liquides et Electrochimie permet de représenter l'évolution au cours du temps des grandeurs électrochimiques (courant de biocorrosion  $I_{corr}$ , potentiels de l'anneau externe, de l'anneau intermédiaire et du disque central, respectivement notés  $V_{AE}$ ,  $V_{AI}$  et  $V_{DC}$ ).

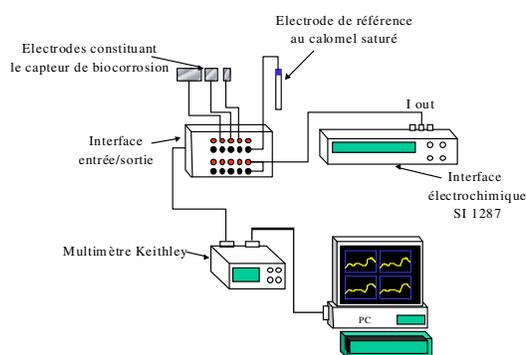


figure 15 : acquisition des grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion

### 2.A.3.b - Courbes courant/tension

Un second montage électrique est réalisé afin de tracer des courbes courant/tension au cours de l'expérience. Les courbes obtenues permettent de suivre l'évolution au cours du temps de la résistance de polarisation mais également d'expliquer les comportements électrochimiques des différentes électrodes métalliques. Un montage classique à trois électrodes est utilisé : une électrode de travail, une contre électrode (grille de platine) et une électrode de référence (électrode au calomel saturé, ECS) comme représenté figure 16. Les courbes sont tracées en régulation galvanostatique et le pilotage informatique du galvanostat (SI 1287 electrochemical interface, Solartron) se fait par l'application Ei-Mes développée au Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie.

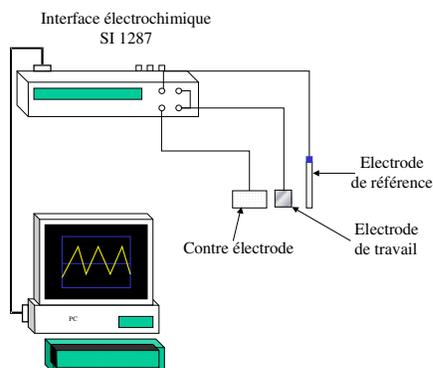


figure 16 : montage électrique pour l'obtention des courbes courant/tension

La mise en œuvre de cette technique permet l'obtention des courbes courant/tension pour chaque électrode composant le capteur BEC. Le balayage est réalisé à une vitesse de  $0.5 \mu\text{A/s}$  et l'amplitude de courant est de  $\pm 5 \mu\text{A}$  autour de la valeur du courant traversant l'électrode. Ce faible écart de courant évite une perturbation trop importante au sein du biofilm. Cependant, le domaine de courant balayé se limitera toujours au domaine de polarité imposé par le courant de corrosion à l'électrode.

Par traitement des courbes courant/tension, la résistance de polarisation est déterminée en appliquant l'équation 8 dans le domaine de réponse linéaire de la courbe considérée :

$$R_p = \frac{dV}{dI} \quad \text{équation 8}$$

#### 2.A.4 - Description de la partie microbiologique

La souche utilisée dans le cadre de l'étude de la biocorrosion des aciers au carbone est la souche *Desulfovibrio gabonensis* DSM 10636 (Tardy-Jacquenod et al., 1996). Il s'agit de bactéries sulfato-réductrices strictement anaérobies qui ont la capacité de réduire le sulfate en sulfure durant leur cycle métabolique (figure 17). Cette réduction nécessite un donneur d'électron qui, dans le cas présent, est le lactate. Les conditions initiales de culture en continu demandent une température de  $37,4^\circ\text{C}$ , un pH de 7,4, une atmosphère strictement anaérobie et un milieu de croissance répondant à la demande en nutriments des bactéries.

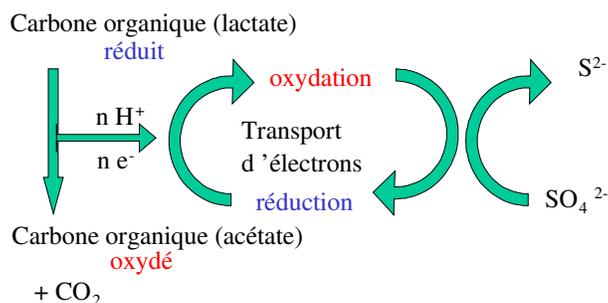


figure 17 : schématisation du métabolisme de la souche *Desulfovibrio gabonensis* (adaptation d'après Cragnolino et al., 1984)

#### 2.A.4.a - Montage microbiologique et paramètres de culture

Pour se rapprocher le plus possible des conditions réelles de biocorrosion, le milieu de croissance préparé a une composition proche de celle de l'eau de mer : une valeur de 3% de NaCl dans la solution et l'ajout d'autres sels minéraux permettent d'assimiler le milieu final à de l'eau de mer synthétique.

Cependant, pour éviter la précipitation de certains sels lors de la stérilisation du milieu de culture et une contamination possible au cours du temps, la préparation se fait dans deux barillets différents : les milieux sont donc complémentaires, la précipitation de sels est évitée et l'injection séparée supprime le développement de bactéries contaminantes au niveau des barillets d'alimentation. La composition du milieu 'eau de mer synthétique', noté par la suite EMS, est donnée en g/L dans les tableaux 7 et 8.

tableau 7 : composition en g/L du milieu contenu dans le barillet 1

Sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4$	2
Hydrogencarbonate de potassium $\text{KHCO}_3$	0,2
Sulfate de magnésium heptahydraté $\text{MgSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$	4
Chlorure de sodium $\text{NaCl}$	30
Chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$	1
Extrait de levure	0,25
Chlorure de calcium dihydraté $\text{CaCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$	0,1

tableau 8 : composition en g/L du milieu contenu dans le barillet 2

Di-hydrogénophosphate de potassium $\text{K}_2\text{HPO}_4$	0,5
Lactate de sodium	2,4
Sulfate de fer heptahydraté $\text{FeSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$	$0,15 \times 10^{-3}$

Le pH des milieux est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique HCl 4N à une valeur de 6,2 pour le barillet 1 et à une valeur de 7,4 pour le barillet 2 avant stérilisation à 121 °C pendant 1 heure. Sortis de l'autoclave, les barillets sont mis à refroidir avec agitation magnétique sous flux d'azote afin d'éliminer l'oxygène et obtenir une anaérobiose relative des milieux.

L'injection simultanée des milieux dans un fermenteur de culture constitue le milieu EMS ; le débit est fixé à une valeur de 37,5 mL/h pour le milieu contenu dans le barillet 1 et à une valeur de 12,5 mL/h pour le milieu contenu dans le barillet 2.

La culture bactérienne est réalisée dans un fermenteur, élément central pour une production de biomasse importante. Le montage (figure 18) comprend une électrode de pH, une régulation par ajout d'acide sulfurique 0,2N, deux entrées permettant l'alimentation à partir de deux barillets, un piquage pour le soutirage, un piquage pour le prélèvement d'échantillons, une entrée d'azote et une sortie de gaz. Une double paroi permet la circulation d'un fluide de régulation dont la température est fixée à 37,4°C. Sur un volume total de 2 litres, le volume utile est fixé à 1 litre, correspondant à un taux de dilution de 0,05 compte tenu du débit d'alimentation. Avant démarrage de la culture bactérienne, le fermenteur et les accessoires sont stérilisés à 120°C pendant 20 minutes.

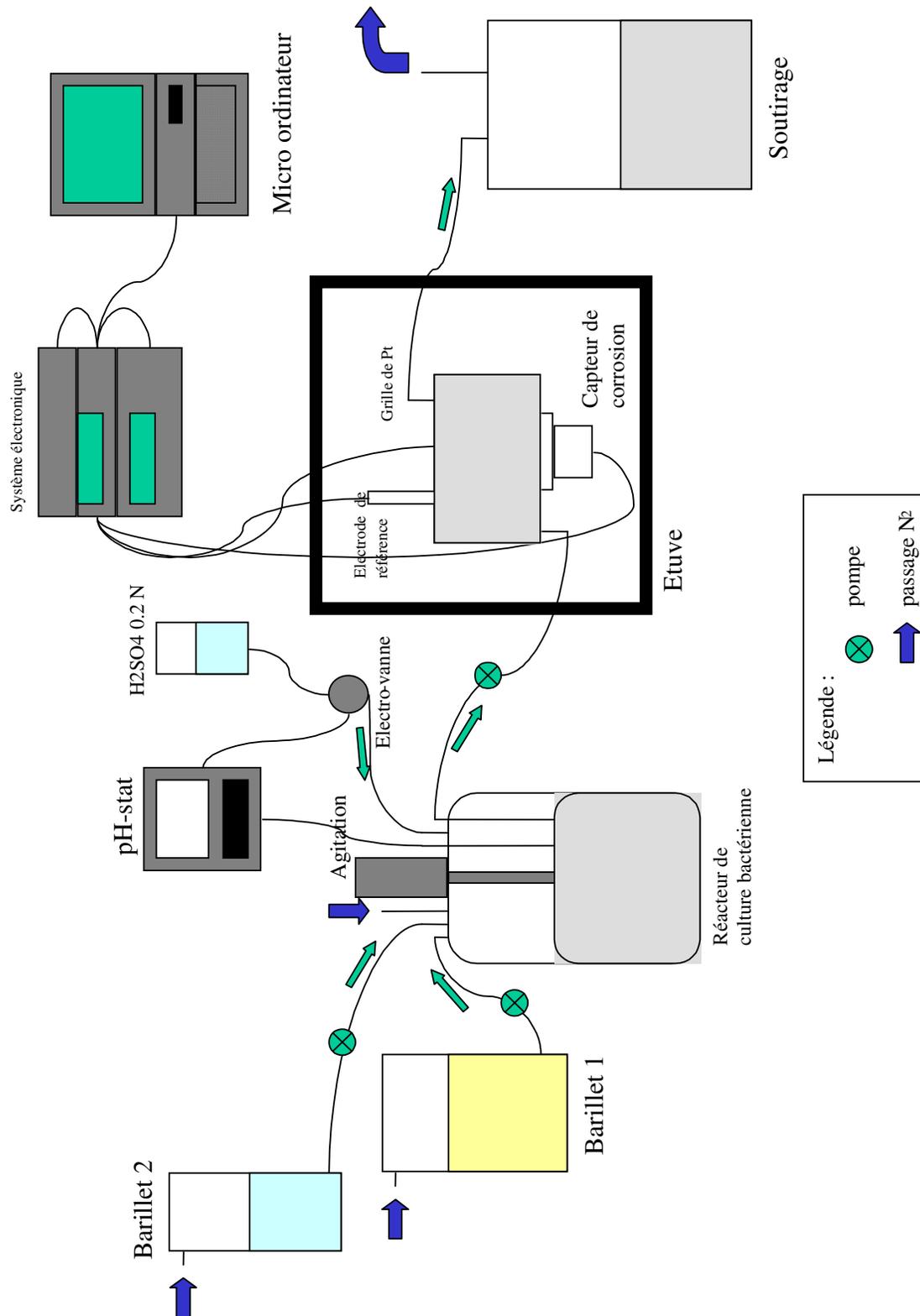


figure 18 : montage expérimental d'alimentation bactérienne et d'investigation électrochimique pour une expérience de biocorrosion

Les tuyaux installés sur le fermenteur sont des tuyaux Pharmed ® imperméables aux gaz (H<sub>2</sub>S en particulier) ; les milieux sont injectés et soutirés grâce à des pompes péristaltiques.

Afin de démarrer la culture bactérienne au sein du fermenteur, une fiole de préculture est préparée dans un flacon Wolff d'un litre équipé d'un septum. Le milieu de préculture est défini dans le tableau 9, pour lequel la composition est donnée en g/L.

tableau 9 : composition en g/L du milieu de préculture pour le démarrage de la culture bactérienne

Sulfate de sodium Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2
Hydrogénocarbonate de potassium KHCO <sub>3</sub>	0,2
Sulfate de magnésium heptahydraté MgSO <sub>4</sub> , 7 H <sub>2</sub> O	4
Chlorure de sodium NaCl	30
Chlorure d'ammonium NH <sub>4</sub> Cl	1
Extrait de levure	1
Chlorure de calcium dihydraté CaCl <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	1
Di-hydrogénophosphate de potassium KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,5
Lactate de sodium	3,6
Sulfate de fer heptahydraté FeSO <sub>4</sub> , 7 H <sub>2</sub> O	16 x 10 <sup>-3</sup>

Avant stérilisation, le pH de la solution est ajusté à 7,4 par ajout d'acide chlorhydrique HCl 4N ou de soude NaOH 2N. L'ensemble est stérilisé pendant 20 minutes à 120°C. Sorti de l'autoclave, le flacon est immédiatement introduit dans l'étuve réglée à 37°C d'une chambre anaérobie. Un culot décongelé de la souche *Desulfovibrio gabonensis* est introduit dans la chambre anaérobie et son contenu injecté dans le milieu de préculture. Un délai de 5 jours est nécessaire pour observer la coloration noire de sulfure de fer caractéristique de la croissance bactérienne.

La fiole de préculture est alors transvasée dans le fermenteur en conservant au mieux le caractère stérile et anaérobie. Le pH et la température du fluide de régulation sont vérifiés. Dès que la régulation par acide est amorcée, l'alimentation en milieu EMS est réalisée. Un délai de 4 jours est respecté pour obtenir, par relevé quotidien des paramètres, des conditions de culture stationnaires.

#### 2.A.4.b - Contrôle des paramètres de culture

Afin de rendre compte de la croissance bactérienne et des conditions de stabilité de la culture au sein du fermenteur, différentes techniques de contrôle sont utilisées : densité optique, dosage des substrats et produits de métabolisme, identification. Les paramètres font l'objet d'un dosage quotidien et leur étude est effectuée à partir d'échantillons prélevés du fermenteur.

### $\alpha$ – Dosage qualitatif de la croissance bactérienne

La densité optique (DO) consiste à mesurer l'absorbance d'un échantillon de fermentation par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 600 nm. Cette mesure est effectuée par référence à l'eau déminéralisée dans un spectrophotomètre UV-visible (UV-1601, Shimadzu). Elle est fonction de la concentration en bactéries dans l'échantillon par l'équation 9 :

$$\text{Abs} = C.l.\varepsilon \quad \text{équation 9}$$

où C est la concentration en cellules, l la longueur du passage du faisceau à travers l'échantillon,  $\varepsilon$  le coefficient d'absorption du milieu. Cependant, la mesure relative est indicatrice d'une variation du nombre de cellules bactériennes au sein du milieu de fermentation : une augmentation de la DO indique une croissance bactérienne et donc un renouvellement continu de la population bactérienne planctonique dans le fermenteur. Une diminution de la mesure de DO démontre que les bactéries ne se multiplient pas.

### $\beta$ – Dosage quantitatif des espèces chimiques

Le dosage des espèces chimiques, substrat ou produits de métabolisme, donne une estimation de l'activité microbiologique et indique quelles concentrations en espèces chimiques sont par la suite injectées au niveau du capteur BEC. La technique utilisée fait appel à la chromatographie liquide haute performance (HPLC pour High Performance Liquid Chromatography) en injectant un micro-volume d'échantillon par un passeur automatique (SP8880, Spectra-Physics) sur une colonne séparative cationique (HPX87H+, BioRad, Hercules). La détection des espèces chimiques se fait par réfractométrie différentielle (Waters 410, Millipore) : une analyse qualitative est réalisée. Par l'analyse d'une solution standard à 1 g/L de lactate et 1 g/L d'acétate dans de l'acide sulfurique 0,5 M, la comparaison avec les résultats obtenus sur un échantillon de fermentation permet un dosage quantitatif. Lors d'une analyse, les échantillons sont filtrés sur un filtre de 0,2  $\mu\text{m}$ , dilués dans un rapport 1:1 avec une solution d'acide sulfurique 0,5 M puis placés dans le porte échantillons du passeur automatique. Cette technique est particulièrement utile pour doser les concentrations en lactate (donneur d'électrons), en acétate (produit de métabolisme découlant de l'oxydation du lactate) et en sulfate (accepteur final d'électrons) qui sont tous des produits intervenant directement dans le métabolisme bactérien.

Le dosage des sulfures comme produits de réduction du sulfate lors du cycle métabolique est effectué par deux méthodes différentes de part leur mise en œuvre : une méthode au bleu de méthylène (Lindsay et al., 1988) et une méthode au sulfate de cuivre (Cord-Ruwish, 1985).

Cependant, ces méthodes ne sont appliquées que pour un dosage semi-quantitatif des sulfures présents dans les échantillons.

$\chi$  – Contrôle de pureté de la culture bactérienne

Cette technique nécessite la préparation d'un milieu gélosé pour lequel le tableau 10 donne la composition en g/L.

*tableau 10 : composition en g/L d'un milieu gélosé pour évaluation de la pureté d'une culture de bactéries sulfato-réductrices*

Tripticase Soy Agar	40
Agar	2,5
Lactate de sodium	4
Sulfate de magnésium heptahydraté $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	2
Fer ammonium sulfate hexahydraté $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$	0,5

Le milieu est préparé puis stérilisé pendant 20 minutes à 120°C. Sorti de l'autoclave, le milieu est introduit dans une chambre anaérobie. Les boîtes de Pétri sont alors coulées et stockées jusqu'à complet refroidissement. L'étalement de l'échantillon et le développement sur boîte se font entièrement sous atmosphère anaérobie. Après 4 jours d'incubation, les souches bactériennes se sont suffisamment développées pour évaluer la pureté ou la contamination de la culture bactérienne en fermenteur.

#### 2.A.5 - Description des réalisations d'expériences de biocorrosion

Le principe fondamental pour l'étude de la biocorrosion est l'amorçage du processus à la surface d'une électrode d'acier au carbone. Cet amorçage correspond à l'établissement d'une piqûre de corrosion qui est supposée être par la suite maintenue par la présence de bactéries dans son environnement proche. La première étape consiste à mettre en place le matériel biologique à la surface du capteur pour créer un biofilm et avoir une participation microbiologique dans le phénomène de corrosion. La seconde étape permet de conditionner les électrodes, étape ayant pour but d'amorcer une piqûre de corrosion. Le courant résultant est détectable durant la troisième étape dont le principe est de court-circuiter les électrodes par l'intermédiaire d'un ampèremètre à résistance nulle. L'ensemble de ce protocole permet de lier étroitement l'électrochimie et la microbiologie et de créer un environnement propice pour une étude de biocorrosion d'acier au carbone par des bactéries sulfato-réductrices.

##### 2.A.5.a - Développement du biofilm

Afin de mettre en place le matériel biologique à la surface du capteur BEC, un biofilm est développé par décantation des bactéries sulfato-réductrices planctoniques provenant du

fermenteur (figure 19). Les bactéries sont mises en contact avec les différentes électrodes et le développement classique du biofilm s'amorce. D'un point de vue électrochimique, les électrodes sont laissées à leur potentiel libre :  $V_{DC}$ ,  $V_{AI}$  et  $V_{AE}$  sont enregistrés par rapport à une électrode de référence au calomel saturé. Cette étape, dite de développement de biofilm, s'applique pendant une période de 5 jours environ.

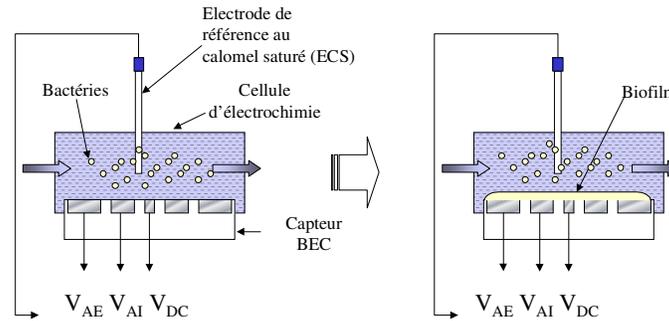


figure 19 : développement de biofilm à la surface du capteur BEC

### 2.A.5.b - Amorçage électrochimique de biocorrosion

Cette phase d'amorçage de biocorrosion consiste à conditionner les électrodes en modifiant les propriétés de surface afin de créer les conditions d'un couplage galvanique. Elle prend chronologiquement place après l'étape de développement du biofilm bactérien. Réalisable selon une méthode dite d'amorçage électrochimique ou conditionnement, elle est nécessaire pour amorcer et localiser une corrosion par piqûre, départ d'un processus de biocorrosion. Cette méthode fait appel à une technique électrochimique dont le principe est présenté ci-dessous.

Par l'intermédiaire d'un galvanostat (SI 1287 electrochemical interface, Solartron), un courant cathodique est injecté au niveau du disque central (figure 20). L'anneau externe est utilisé comme anode de conditionnement. La polarité du courant injecté sur le disque central se définit d'elle-même : en considérant la figure 12, il apparaît qu'une électrode au potentiel libre cathodique réagit comme une anode de corrosion lorsqu'elle est couplée à une électrode dont le potentiel libre est plus anodique. De ce fait, le disque central sur lequel le processus de biocorrosion est envisagé doit atteindre un potentiel libre plus cathodique que l'anneau externe : le conditionnement est appliqué dans ce sens. Ce conditionnement modifie les propriétés de surface par polarisation des électrodes et les évolutions de  $V_{AE}$  et  $V_{DC}$  sont enregistrées par rapport à une électrode de référence au calomel saturé. Cette phase s'applique pendant une durée d'environ 5 jours.

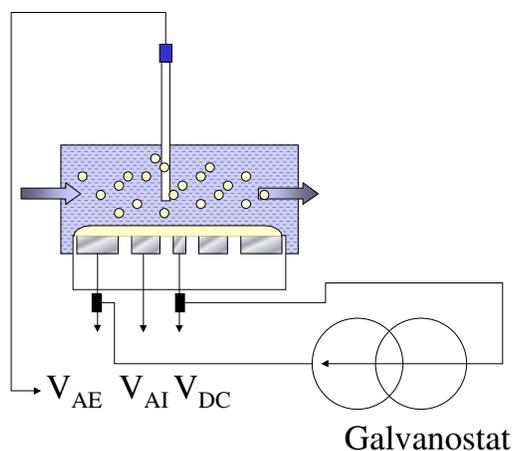


figure 20 : amorçage électrochimique de la biocorrosion sur le capteur BEC

### 2.A.5.c - Détection de la biocorrosion

La dernière étape permet de détecter le courant de corrosion s'établissant entre le disque central et l'anneau externe et de déterminer le sens de circulation de ce courant. Le montage électrique (figure 21) consiste à court-circuiter le disque central et l'anneau externe par l'intermédiaire d'un potentiostat (SI 1287 electrochemical interface, Solartron) dont la valeur de consigne est de  $0 \mu\text{V}$ . L'ampèremètre à résistance nulle (ZRA pour Zero Resistance Ammeter) ainsi obtenu joue ce rôle de court-circuit et permet l'enregistrement du courant de corrosion circulant librement entre les deux électrodes concernées. Cette étape est appelée par la suite 'mesure de courant de corrosion' ou 'couplage'. Parallèlement à la mesure de courant, le potentiel du couple disque central/anneau externe est enregistré durant l'expérience.

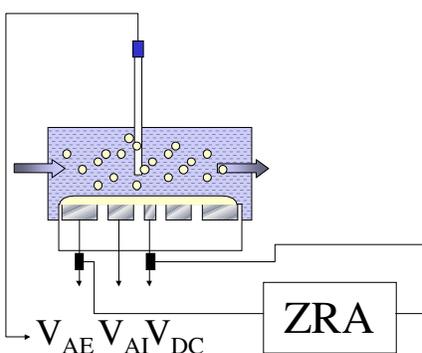


figure 21 : mesure du courant de corrosion circulant entre le disque central et l'anneau externe d'un capteur BEC

Des changements de milieu d'alimentation de la cellule d'électrochimie sont réalisés durant l'étape de couplage. Il est possible d'étudier les variations de la valeur de courant de corrosion

en fonction de la composition du milieu injecté. De plus, un milieu issu de la culture bactérienne mais pour lequel les bactéries ont été enlevées par centrifugation est employé pour créer des conditions d'expérience en environnement abiotique.

Plusieurs milieux secondaires sont ainsi utilisés : leur dénomination, composition et préparation sont indiquées dans le tableau 11.

tableau 11 : milieux secondaires utilisés lors d'expériences de biocorrosion

Dénomination du milieu	Symbole	Préparation	Composition
Milieu 'eau de mer synthétique' à x g/L de lactate de sodium	MLS x g/L	Identique au milieu EMS	Composition identique à EMS avec x g/L de lactate de sodium
Milieu de fermentation avec bactéries	FAB	Milieu issu du fermenteur	Présence de produits de métabolisme bactérien et de bactéries planctoniques
Milieu de fermentation sans bactéries	FSB	Milieu FAB centrifugé	Identique à FAB mais sans bactéries

L'évolution du courant de corrosion est également étudiée lors de l'ajout de biocide dans le milieu d'alimentation de la cellule d'électrochimie. Un biocide organique, le glutaraldéhyde, ou un biocide minéral, l'hypochlorite de sodium ou eau de Javel, sont injectés durant l'étape de couplage et permettent de conclure sur la participation bactérienne au processus de biocorrosion.

#### 2.A.6 - Description des méthodes d'analyses appliquées au cours des expériences de biocorrosion.

Durant le déroulement de l'expérience et à la fin de celle-ci, diverses méthodes sont mises en œuvre pour évaluer l'activité bactérienne et observer l'état de surface des électrodes métalliques.

Concernant l'activité bactérienne au sein du fermenteur lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement, le dosage des substances résultantes du métabolisme de la souche *Desulfovibrio gabonensis* est réalisé par analyse quantitative du lactate, de l'acétate et du sulfure. Les techniques appliquées ne sont pas reportées dans cette partie : leur mise en œuvre est détaillée dans la section 2.C.2.

D'autre part, une analyse qualitative et quantitative de l'état de surface des électrodes s'effectue par observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB, S 440, Leica) du capteur BEC. Il faut dans un premier temps fixer les bactéries au support par immersion de l'échantillon dans une solution aqueuse de cacodylate de sodium et de glutaraldéhyde à 2% pendant 2 heures. La deuxième étape consiste à déshydrater le biofilm par l'immersion de

l'échantillon dans des concentrations d'éthanol croissantes (de 60% à 100%). Finalement, une couche de carbone d'une épaisseur de 150 nm est déposée sur l'échantillon déshydraté, rendant ce dernier conducteur et permettant l'analyse élémentaire par Spectroscopie à Dispersion d'Energie de rayons X (SDEX, appareil type Voyager 1, TRACOR-NORAN).

## **2.B - Cas de la corrosion amorcée électrochimiquement**

L'amorçage d'une corrosion induite microbiologiquement est réalisé sur le capteur BEC en conditions biotiques. Cette expérience est simple dans sa mise en œuvre et ne requiert aucune intervention de la part du manipulateur à l'intérieur de la cellule d'électrochimie durant l'essai. Ce genre de procédure doit conduire à l'obtention d'un courant de biocorrosion mesurable, en tenant compte des paramètres microbiologiques. Parallèlement, un essai en conditions abiotiques est réalisé. L'ensemble des étapes électrochimiques et de changements de milieux appliqués est défini dans le tableau 12 présenté ci-dessous.

*tableau 12 : chronologie des changements de milieux et de paramètres électrochimiques lors d'un amorçage électrochimique de biocorrosion sur un capteur BEC*

Temps (jours)		0	5	10	12
Abiotique	Milieu	FSB			EMS
	Electrochimie	Libre	Conditionnement	Couplage	
Biotique	Milieu	FAB			EMS
	Electrochimie	Libre	Conditionnement	Couplage	

Le courant appliqué pour le conditionnement est de 2  $\mu\text{A}$ , ce qui correspond à une densité de courant sur le disque central de 0,63  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$  et une densité de courant sur l'anneau externe de 6  $\text{nA}/\text{mm}^2$ . Cette valeur sera par la suite discutée dans le chapitre 3. Durant cette période, le disque central est polarisé cathodiquement et l'anneau externe anodiquement. Ces paramètres sont identiques pour l'essai en conditions biotiques et abiotiques.

Les résultats sont commentés dans les paragraphes suivants en commençant par la biocorrosion amorcée électrochimiquement en milieu biotique.

### **2.B.1 - Amorçage électrochimique de corrosion localisée en conditions biotiques**

Le suivi expérimental relatif à l'essai précédemment cité présente en figure 22 l'évolution des potentiels lors de l'étape de formation du biofilm.

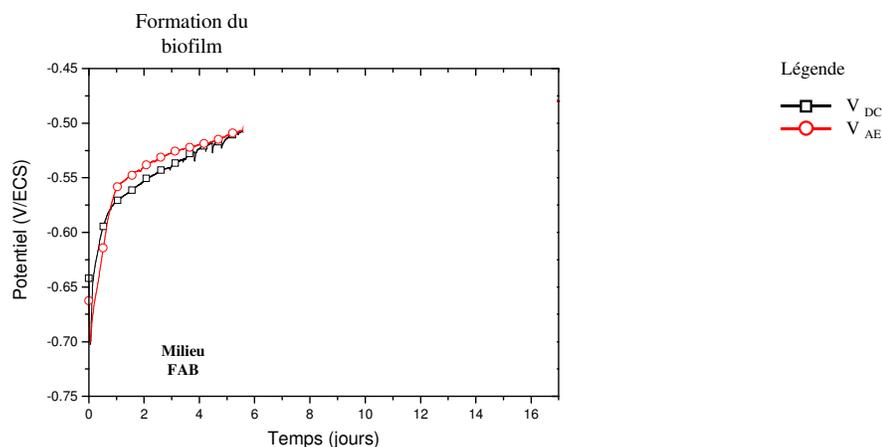


figure 22 : grandeurs électrochimiques lors de la formation du biofilm sur un capteur BEC en conditions biotiques

Au temps initial, les potentiels libres du disque central et de l'anneau externe sont de  $-700$  mV/ECES. Dès l'introduction du milieu FAB pour le développement du biofilm, les potentiels libres sont déplacés vers des valeurs plus anodiques. L'observation visuelle du capteur BEC placé dans la cellule d'électrochimie permet de détecter l'apparition d'un dépôt noirâtre à la surface des électrodes : il s'agit de sulfure de fer provenant du milieu de fermentation mais aussi d'une possible réaction entre le soufre contenu dans le milieu de fermentation et le fer métallique des électrodes. Les potentiels augmentent pour atteindre après 5 jours de développement du biofilm la valeur de  $-505$  mV/ECES. Durant cette première étape, des pics de potentiel sont observés pour le disque central vers des valeurs plus cathodiques : est-ce un premier signe de biocorrosion ? A la suite de cette étape, l'amorçage artificiel de corrosion localisée par électrochimie est appliqué sur les électrodes (figure 23).

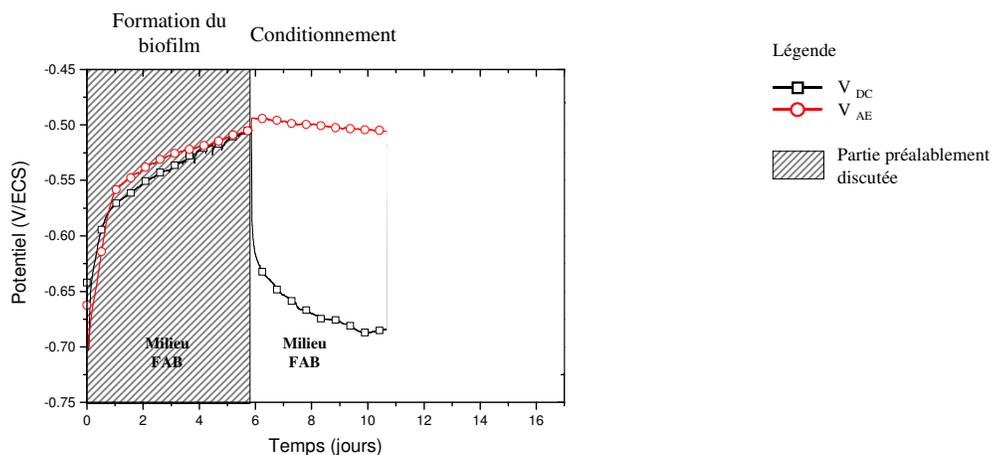


figure 23 : grandeurs électrochimiques lors de l'amorçage électrochimique de corrosion localisée sur un capteur BEC en conditions biotiques

Le potentiel du disque central polarisé cathodiquement passe en 5 jours de polarisation de  $-505$  mV/ECS à une valeur de  $-684$  mV/ECS, valeur relativement proche de la valeur initiale du potentiel libre du disque central en début d'expérience. L'anneau externe réagit immédiatement à la polarisation anodique en passant de  $-505$  mV/ECS à une valeur plus anodique de  $-495$  mV/ECS. En fin de phase de conditionnement électrochimique, le potentiel de l'anneau externe est de  $-506$  mV/ECS. Le couplage est alors appliqué : les potentiels des deux électrodes sont donc identiques et d'une valeur de  $-524$  mV/ECS, comme le montre la figure 24.

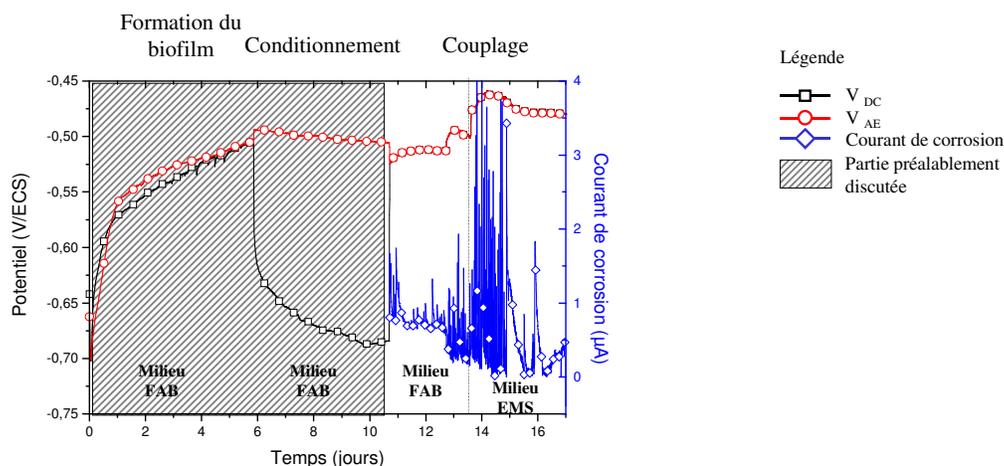


figure 24 : grandeurs électrochimiques lors de la mesure du courant de corrosion après conditionnement électrochimique sur un capteur BEC en conditions biotiques

Le courant de corrosion circulant entre le disque central et l'anneau externe a une valeur de  $1,6$   $\mu\text{A}$ . Un contrôle du sens de circulation de ce courant montre que le disque central réagit de façon anodique (dissolution métallique) alors que l'anneau externe a un comportement cathodique. Il y a donc une inversion de sens de circulation entre la phase de conditionnement et celle de couplage : le disque central polarisé cathodiquement durant la première de ces deux phases acquiert un comportement anodique lors de la seconde phase, et inversement pour l'anneau externe. Durant les 2 premiers jours de couplage, le potentiel du couple disque central/anneau externe n'évolue pratiquement pas : il passe de  $-524$  mV/ECS à  $-513$  mV/ECS. Le courant mesuré anodiquement sur le disque central fluctue quant à lui autour d'une valeur moyenne de  $0,75$   $\mu\text{A}$  ( $0,3$  mm/an) avec des pics anodiques atteignant des valeurs de  $1$   $\mu\text{A}$  à  $1,7$   $\mu\text{A}$ . Les deux jours suivant indiquent une augmentation du potentiel du couple de  $-513$  mV/ECS à  $-501$  mV/ECS. Parallèlement, le courant de corrosion moyen chute de  $0,75$   $\mu\text{A}$  à  $0,40$   $\mu\text{A}$  ( $0,1$  mm/an), avec des pics de corrosion plus nombreux pouvant atteindre des valeurs de  $1,9$   $\mu\text{A}$ . Ces fluctuations indiquent probablement une participation d'origine

bactérienne au processus de corrosion du disque central. Lorsque l'alimentation en milieu de la cellule d'électrochimie est remplacé par un milieu EMS, le potentiel du couple augmente de  $-501$  mV/ECS à  $-475$  mV/ECS dans les premières heures ; simultanément, le courant moyen chute de  $0,30$   $\mu$ A à  $0,20$   $\mu$ A ( $0,05$  mm/an) anodique sur le disque central. Cependant, les pics sont encore plus nombreux et plus importants : les valeurs atteintes sont comprises entre  $2,7$   $\mu$ A et  $3,1$   $\mu$ A. Après 7 jours de mesure de biocorrosion, l'expérience est arrêtée. Une vérification du potentiel libre de l'anneau intermédiaire tout au long de l'essai n'a révélé aucun pont de sulfure de fer entre le disque central et l'anneau externe.

Un courant de corrosion est obtenu grâce au protocole expérimental appliqué. Un amorçage de biocorrosion est réalisée par une méthode électrochimique (conditionnement) consistant à imposer un courant cathodique sur le disque central. Les conditions alors obtenues créent un couplage galvanique entre l'anneau externe et le disque central lorsque les électrodes sont court-circuitées. L'enregistrement de la valeur du courant rend probable la participation des bactéries sulfato-réductrices au phénomène de biocorrosion en conditions anaérobies sur le disque central en acier au carbone.

## 2.B.2 - Amorçage électrochimique de corrosion localisée en conditions abiotiques

La corrosion induite microbiologiquement après conditionnement électrochimique en milieu abiotique est à présent abordée et les résultats en électrochimie présentent en figure 25 l'évolution des potentiels lors de l'étape équivalente à la formation du biofilm.

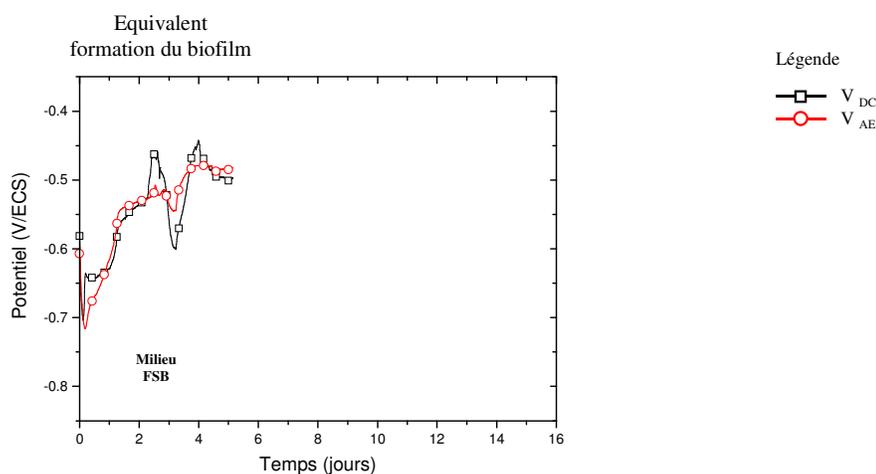


figure 25 : grandeurs électrochimiques lors de la phase équivalente à la formation de biofilm sur un capteur BEC en conditions abiotiques

Au temps initial où les électrodes sont en contact avec le milieu EMS, les potentiels libres du disque central et de l'anneau externe ont une valeur identique de  $-703$  mV/ECS. A la suite de ce relevé, le milieu FSB est injecté dans la cellule électrochimique et une augmentation du

potentiel libre des électrodes est observée : le potentiel du disque central passe de  $-703$  mV/ECS à  $-498$  mV/ECS, celui de l'anneau externe passe de  $-703$  mV/ECS à  $-480$  mV/ECS. De nombreux pics de potentiels anodiques ou cathodiques sont observés sur des périodes de 24 heures. Des dépôts de sulfure de fer FeS sont observés sur l'ensemble du capteur à électrodes concentriques. Après 5 jours, le conditionnement est amorcé (figure 26).

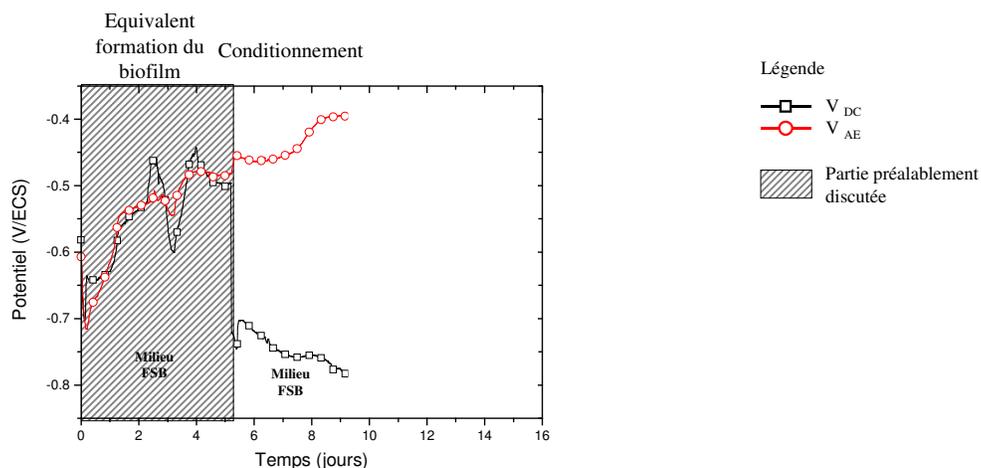


figure 26 : grandeurs électrochimiques lors de l'amorçage électrochimique de corrosion localisée sur un capteur BEC en conditions abiotiques

Un courant cathodique appliqué sur le disque central entraîne une diminution rapide du potentiel de celui-ci à une valeur de  $-746$  mV/ECS pour arriver en fin de conditionnement à une valeur de  $-776$  mV/ECS. Cette valeur est très largement inférieure à celle du disque central à l'état initial. La valeur du potentiel de l'anneau externe de  $-480$  mV/ECS en début de phase augmente régulièrement pour atteindre  $-402$  mV/ECS en fin de phase. Le couplage est alors réalisé (figure 27).

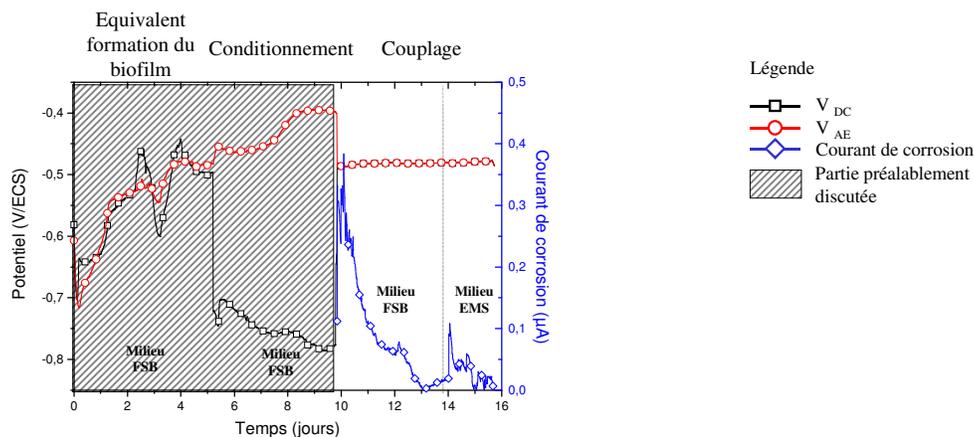


figure 27 : grandeurs électrochimiques lors de la mesure de courant de corrosion après conditionnement électrochimique sur un capteur BEC en conditions abiotiques

Le potentiel des deux électrodes court-circuitées est alors identique et égal à  $-487$  mV/ECS. La première valeur de courant de corrosion enregistrée est de  $0,30$   $\mu$ A ( $0,1$  mm/an) anodique sur le disque central. Cette valeur décroît constamment au cours du temps pour atteindre une valeur de  $0,02$   $\mu$ A ( $0,01$  mm/an) au bout de 4 jours de mesure de courant. Le milieu FSB est remplacé par un milieu EMS : aucun changement n'est observé dans la valeur du potentiel du couple disque central/anneau externe. En revanche, une augmentation de la valeur du courant anodique sur le disque central est observée : une valeur de pic de  $0,10$   $\mu$ A est enregistrée puis elle décroît pour atteindre une valeur nulle à la fin de l'essai. Durant toute la durée de l'expérience, la mesure du potentiel libre de l'anneau intermédiaire n'a pas mis en évidence l'établissement d'un pont de sulfure de fer FeS entre le disque central et l'anneau externe.

En résumé, une expérience réalisée en conditions abiotique ne conduit pas à la mesure d'un courant de corrosion significatif. Le protocole opératoire appliqué lors de cette expérience est cependant identique à celui de l'expérience réalisée en présence de bactéries : ces dernières sont donc à l'origine d'un courant de corrosion pour un processus amorcé par la méthode électrochimique.

2.B.3 - Corrosion amorcée électrochimiquement : courbes courant/tension, observations par MEB et dosages des espèces chimiques.

### 2.B.3.a - Courbes courant/tension

$\alpha$  – Conditions biotiques

Les premiers résultats sont relatifs à l'expérience d'amorçage électrochimique de la corrosion localisée en présence de bactéries. La représentation de cette évolution pour le disque central est donnée dans la figure 28 pour toutes les étapes appliquées lors d'une expérience.

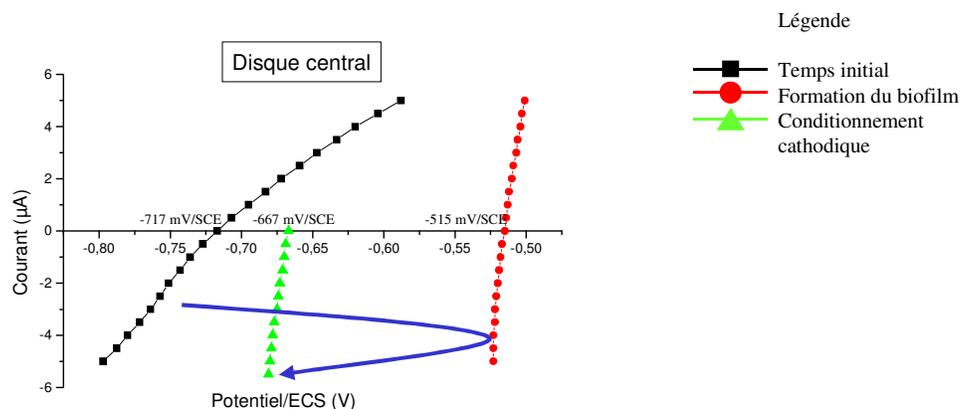


figure 28 : courbes courant/tension du disque central pour une expérience de corrosion localisée amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques

Les courbes courant/tension du disque central sont modifiées au cours de l'expérience. De l'état initial à la phase de formation du biofilm, la courbe est largement déplacée vers les potentiels plus anodiques. La variation des pentes indique une diminution de la résistance de polarisation de  $630 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $70 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Lorsque le conditionnement est appliqué, un retour de la courbe courant/tension vers les potentiels plus cathodiques est observé, mais la résistance de polarisation ne change pratiquement pas. Seule la partie cathodique de la courbe courant/tension du disque central après conditionnement est tracée afin de ne pas affecter la polarisation appliquée à cette électrode. Les variations des courbes courant/tension de l'anneau externe sont à présent considérées (figure 29).

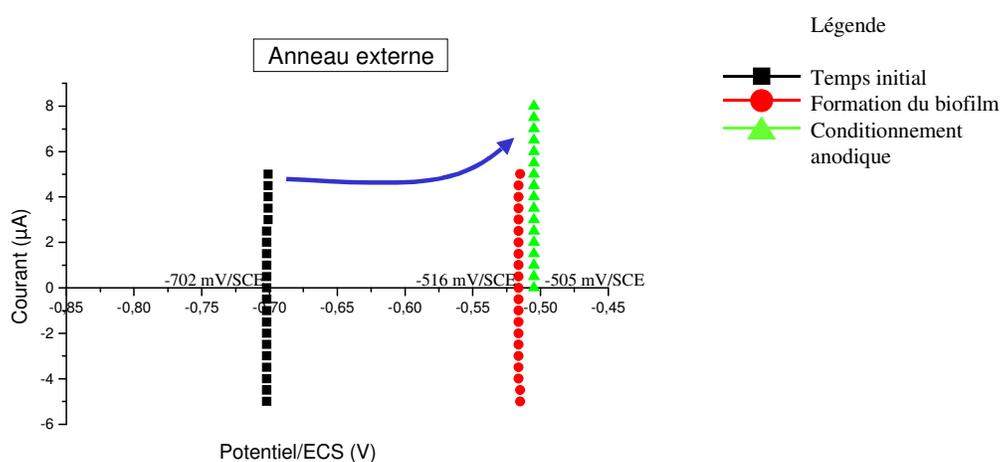


figure 29 : courbes courant/tension de l'anneau externe pour une expérience de corrosion localisée amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques

Pour l'anneau externe, la courbe courant/tension est identique à celle du disque central à l'état initial. La différence de pente dans la représentation des courbes est due aux unités utilisées pour le tracé, à savoir Courant =  $f(\text{Potentiel})$  en  $\mu\text{A}$  ; si les courbes étaient tracées dans le plan Densité de Courant =  $f(\text{Potentiel})$  en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , les pentes seraient identiques. Lorsque le biofilm est développé à la surface du capteur, la courbe courant/tension est déplacée vers les potentiels plus anodiques. La résistance de polarisation diminue de  $335 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à une valeur de  $80 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Par la suite, un déplacement plus atténué de la courbe courant/tension vers les potentiels plus anodiques est de nouveau observé et une légère augmentation fait passer la valeur de la résistance de polarisation à  $82 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . De même que précédemment, seule la partie anodique de la courbe courant/tension de l'anneau externe est tracée pour ne pas perturber le système électrochimique établi sur cette électrode.

Il apparaît sur la figure 28 qu'au cours de l'expérience de biocorrosion en conditions biotiques, la valeur du potentiel libre du disque central avant que la phase de couplage ne soit amorcée (-677 mV/SCE) est proche de celle obtenue au temps initial de l'expérience (-717 mV/SCE). Pour l'anneau externe, la valeur de son potentiel libre ne cesse d'augmenter jusqu'à la fin du conditionnement. Cette valeur est d'ailleurs nettement plus anodique que celle du disque central. L'évolution des résistances de polarisation (décroissance des valeurs) précise le rôle du biofilm et des produits de corrosion : la corrosion généralisée des électrodes est favorisée.

### $\beta$ – Conditions abiotiques

La figure 30 et la figure 31 considèrent respectivement les variations des courbes courant/tension du disque central et de l'anneau externe lors d'une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions abiotiques.

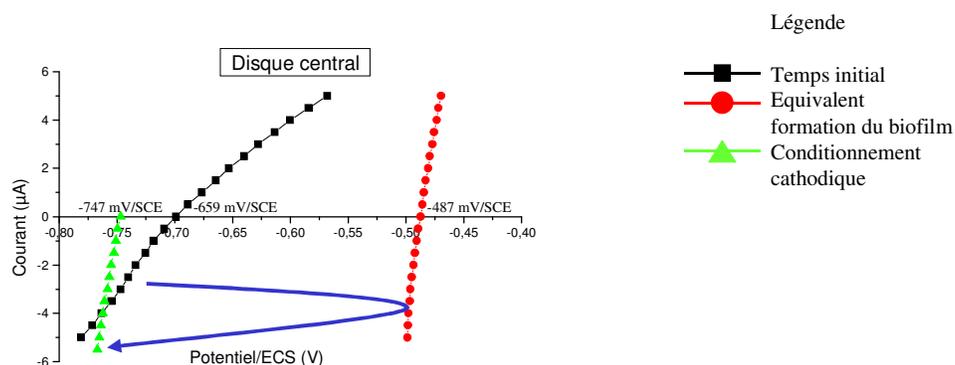


figure 30 : courbes courant/tension du disque central relatives à l'expérience de corrosion localisée amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions abiotiques

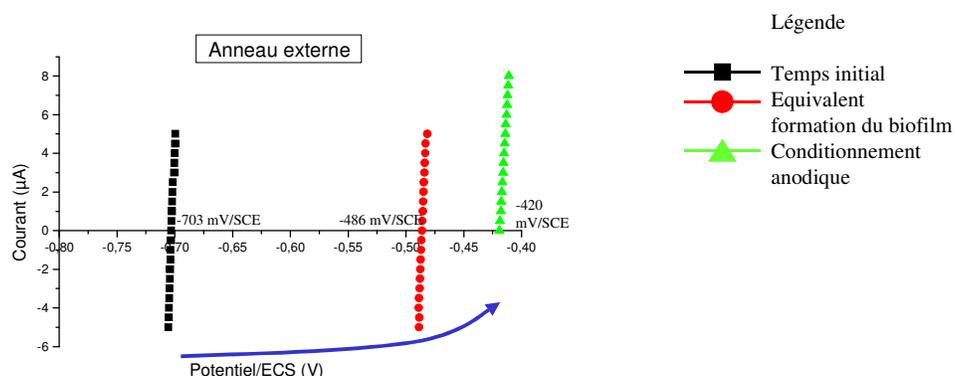


figure 31 : courbes courant/tension de l'anneau externe relatives à l'expérience de corrosion localisée

*amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions abiotiques*

Les courbes initiales pour les deux électrodes sont comparables à celles obtenues lors de l'expérience en conditions bactériennes avec néanmoins des différences dans les valeurs de résistance de polarisation : le disque central a une résistance de polarisation de  $660 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et la valeur pour l'anneau externe est de  $480 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Un déplacement important des courbes vers les potentiels plus anodiques est noté lors de la phase équivalente à la formation du biofilm. La valeur de la résistance de polarisation évolue différemment selon l'électrode considérée : elle diminue pour le disque central à une valeur de  $95 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et augmente pour l'anneau externe à une valeur de  $124 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Le conditionnement influence les courbes courant/tension : celle du disque central est déplacée vers les potentiels plus cathodiques et celle de l'anneau externe est déplacée davantage vers les potentiels anodiques. Quant aux résistances de polarisation, la valeur pour le disque central augmente jusqu'à  $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et la valeur de l'anneau externe augmente encore jusqu'à une valeur de  $130 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Les variations de potentiels libres sont beaucoup plus marquées dans le cas de l'expérience de biocorrosion en conditions abiotiques qu'en présence de bactéries. Pour le disque central, le potentiel libre à la fin de l'étape de conditionnement électrochimique est nettement inférieur à celui obtenu au temps initial de l'expérience. Pour l'anneau externe, un déplacement de la courbe courant/tension vers les potentiels plus anodiques est observé durant les 10 premiers jours de l'expérience. La corrosion généralisée semble favorisée par l'accumulation de sulfure de fer à la surface de l'anneau externe, ce phénomène étant ralenti pour le disque central par la protection cathodique appliquée.

**2.B.3.b - Dosage des espèces chimiques**

Le dosage des espèces chimiques donne l'évolution de l'activité bactérienne au sein de la cellule électrochimique. Pour l'essai de biocorrosion en présence de bactéries sulfato-réductrices (figure 32), le milieu FAB injecté dans la cellule d'électrochimie a une valeur initiale de concentration en lactate de  $0,61 \text{ g/L}$ , en acétate de  $1,72 \text{ g/L}$  et en sulfure de  $11,8 \text{ mmol/L}$ . En sortie de cellule, les valeurs de concentration en lactate, acétate et sulfure sont respectivement de  $0,58 \text{ g/L}$ ,  $1,83 \text{ g/L}$  et  $7,9 \text{ mmol/L}$ . Ces valeurs sont représentatives d'une activité bactérienne au sein de la cellule d'électrochimie. Elles ne varient guère durant les phases de formation de biofilm, de conditionnement et de couplage. Lorsque le milieu FAB est remplacé par un milieu EMS dont seule la concentration en lactate est non nulle ( $2,40 \text{ g/L}$ ). Les valeurs en sortie de cellule indiquent une consommation du substrat organique et une production de métabolites.

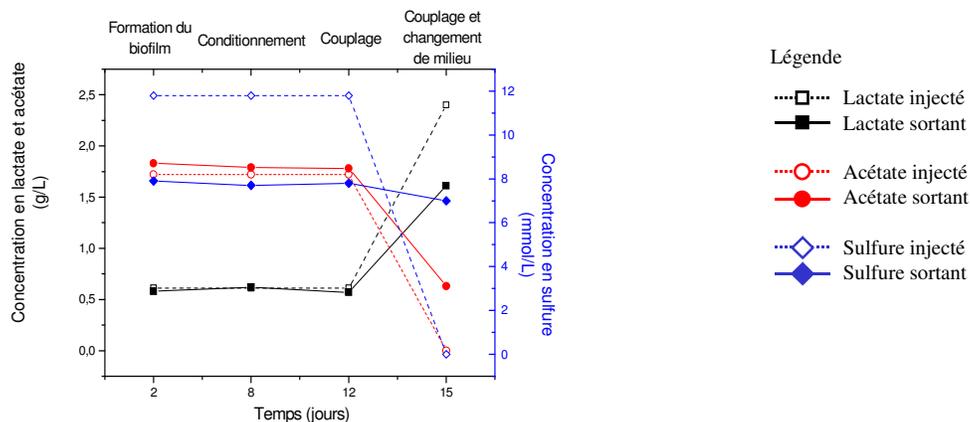


figure 32 : concentrations en espèces chimiques avant et après passage dans la cellule d'électrochimie pour une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions biotiques

Les résultats obtenus pour la même expérience en conditions abiotiques (figure 33) ne diffèrent pratiquement pas puisqu'une tendance à la stabilité est observée durant les trois premières étapes de l'expérience. L'injection du milieu EMS indique que l'activité bactérienne est nulle dans la cellule d'électrochimie, les concentrations en entrée et en sortie de cellule étant égales.

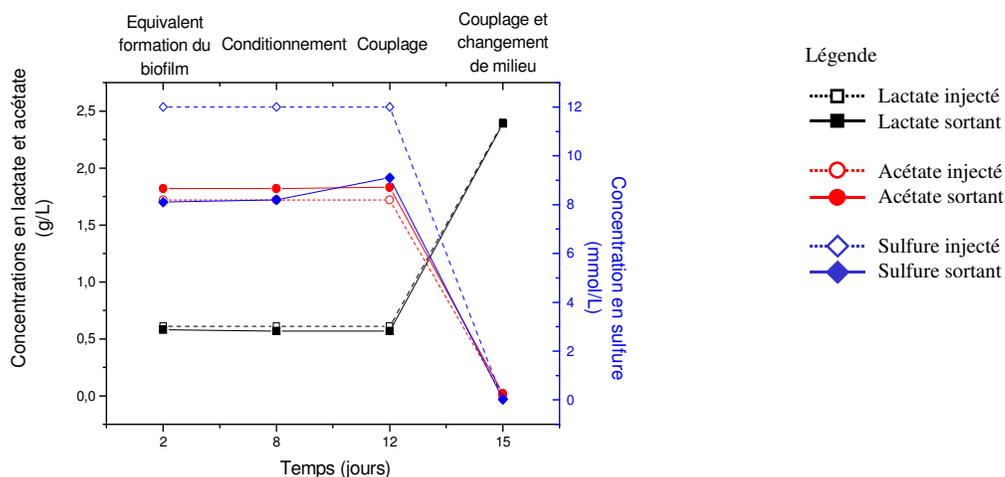


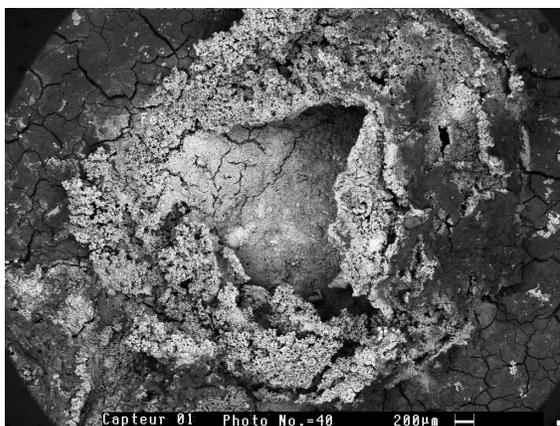
figure 33 : concentrations en espèces chimiques avant et après passage dans la cellule d'électrochimie pour une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions abiotiques

Les résultats en conditions abiotiques sont en accord avec l'absence d'activité bactérienne. Cela est évident puisque aucune bactérie sulfato-réductrice n'est injectée dans la cellule d'électrochimie pour une expérience en conditions abiotiques. La présence des bactéries et l'activité métabolique qui leur est associée sont des facteurs à prendre en compte pour une étude de biocorrosion sur acier au carbone. Les corrélations entre les concentrations en

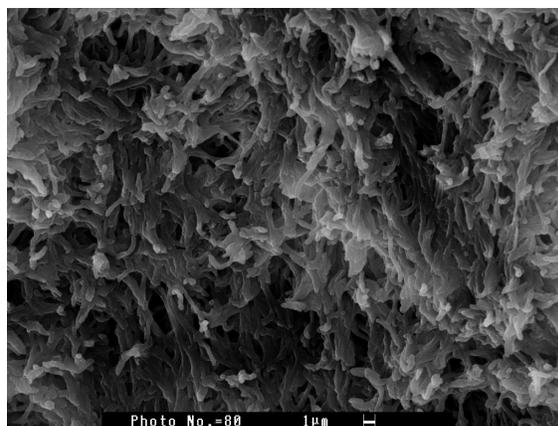
substrat et les courants de corrosion détectés par le capteur BEC seront davantage étudiés dans le chapitre 3.

### 2.B.3.c - Observation par MEB

L'observation des capteurs BEC donne des indications sur les conséquences de la biocorrosion au niveau des électrodes métalliques. Pour l'essai en conditions bactériennes, l'analyse du disque central dans sa globalité (figure 34) met en évidence un dépôt important dont l'analyse élémentaire indique une forte proportion de fer, de soufre et de chlorure. Une observation rapprochée (figure 35) permet de détecter un biofilm bactérien. Le traitement chimique ayant déshydraté le biofilm, l'ensemble de la structure exopolymérique décrite par la littérature est par conséquent détruit.



*figure 34 : disque central après une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions biotiques*



*figure 35 : biofilm présent sur le disque central après une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions biotiques*

Une observation après suppression du dépôt par polissage doux révèle une forte dissolution du métal sur l'ensemble de la surface du disque central (figure 36). Cette dissolution est la conséquence d'un processus de corrosion auquel les bactéries semblent participer : la figure 37 est en accord avec cette hypothèse puisque des bactéries sont détectées sur le disque central. Une analyse élémentaire indique une fois de plus la présence de fer et de sulfure.

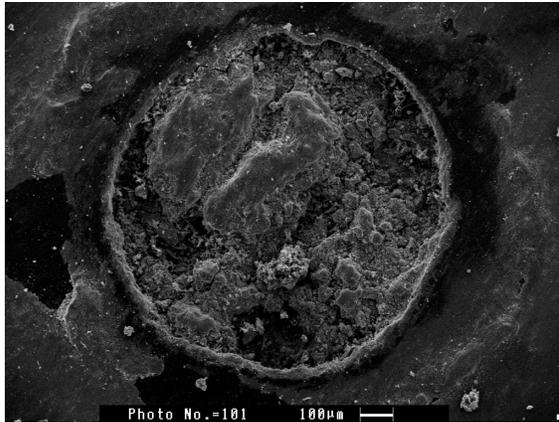


figure 36 : disque central après une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions biotiques

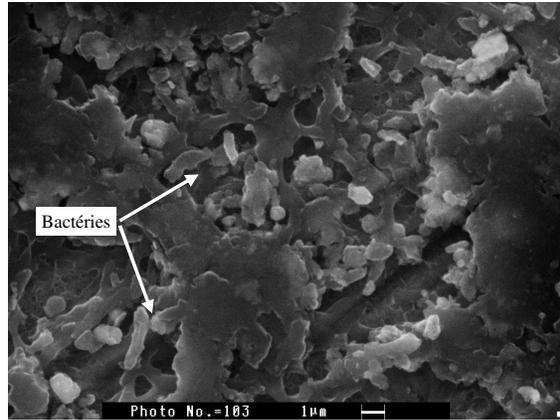


figure 37 : détail de la piqûre de corrosion sur le disque central après une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions biotiques

En considérant maintenant l'anneau externe, l'observation globale montre un dépôt uniforme et craquelé combinant des bactéries et des produits de corrosion type FeS (figure 38). Une observation plus rapprochée (figure 39) met en évidence un biofilm dont les caractéristiques sont identiques à celles du biofilm formé sur le disque central. L'enlèvement du biofilm expose un film compact sous forme de feuillets (figure 40) dont l'analyse élémentaire donne une composition proche du sulfure de fer.

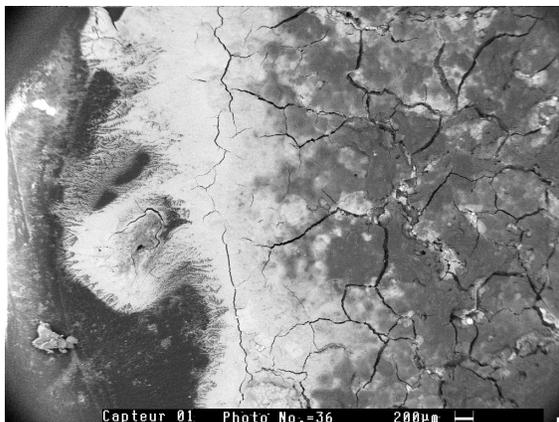


figure 38 : détail de l'anneau externe par MEB après une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions biotiques

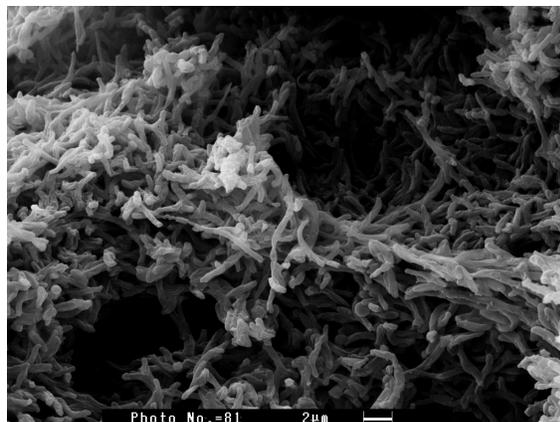
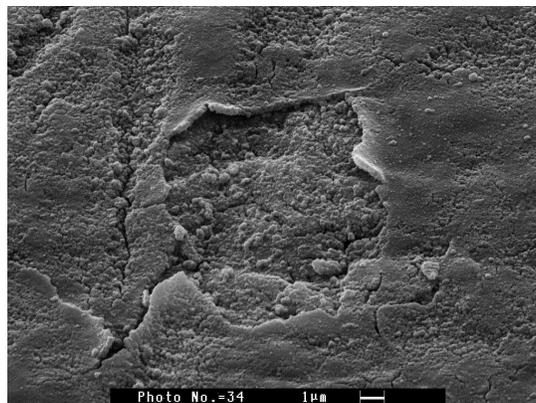


figure 39 : biofilm présent sur l'anneau externe après une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions biotiques

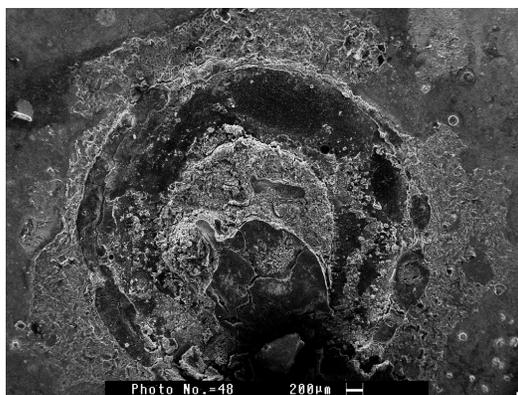


*figure 40 : film de FeS présent sur l'anneau externe après une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions biotiques*

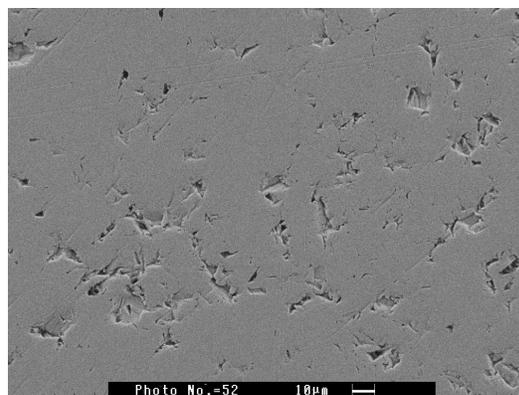
Une détérioration importante du disque central est observée après une expérience en conditions bactériennes, avec une présence marquée de sulfure de fer FeS. Un biofilm fortement développé est mis en évidence sur le disque central. Cette constatation est également valable sur l'anneau externe où un biofilm important est observé : lorsque celui-ci est supprimé par nettoyage doux, un film suffisamment compact de sulfure de fer FeS est révélé lors des investigations par MEB.

Pour le cas d'une corrosion localisée amorcée en conditions abiotiques, le disque central (figure 41) est recouvert d'un dépôt dont l'analyse élémentaire indique la présence majoritaire de fer, de soufre et de chlorure.

L'observation plus fine ne donne pas d'information supplémentaire, si ce n'est lorsque le dépôt de sulfure et chlorure de fer est enlevé par polissage doux. La figure 42 indique quelques points de dissolution du métal ; cette constatation n'est pas valable pour l'ensemble du disque central.

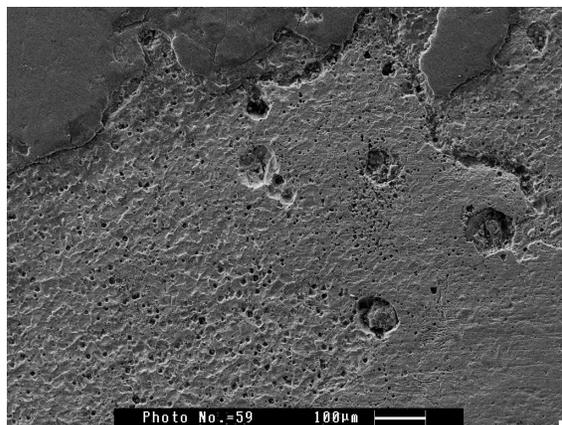


*figure 41 : disque central après une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions abiotiques*

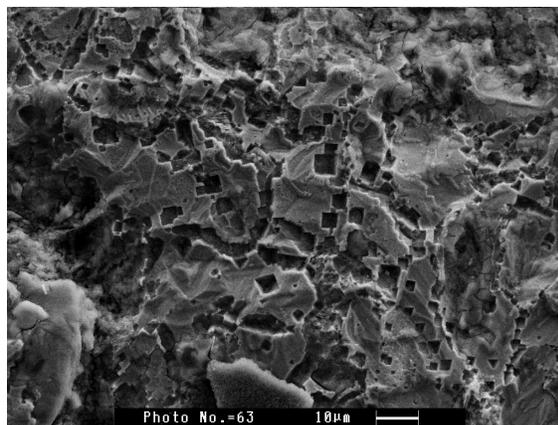


*figure 42 : piqûres de corrosion du disque central après une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions abiotiques*

Concernant l'anneau externe, l'observation par MEB met en évidence une corrosion uniforme (figure 43). Une étude plus poussée indique en figure 44 des trous de dissolution dont la forme cubique est intrigante. Pour le moment, aucune conclusion ne peut être donnée en ce qui concerne cette morphologie de corrosion.



*figure 43 : corrosion uniforme sur l'anneau externe après une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions abiotiques*



*figure 44 : détail de l'anneau externe après une corrosion localisée amorcée électrochimiquement en conditions abiotiques*

Aucun développement de biofilm n'est détecté sur le capteur BEC après une expérience en conditions abiotiques. De nombreux dépôts, sulfure de fer FeS ou sels minéraux cristallisés, sont mis en évidence. Au niveau du disque central, quelques piqûres de corrosion de petite taille sont constatées, de même que sur l'anneau externe : aucune comparaison ne peut être faite avec les piqûres de corrosion consécutives à la corrosion localisée amorcée en conditions biotiques.

L'amorçage de corrosion localisée par conditionnement électrochimique des électrodes du capteur BEC conduit à l'établissement, à la détection et à la mesure d'un courant de corrosion. Par tracé des courbes courant/tension, le disque central a un potentiel libre plus cathodique que l'anneau externe avant la phase de mesure de courant : le principe du couplage galvanique permet de prévoir le sens de circulation du courant de corrosion. Le disque central, conditionné cathodiquement, est l'anode de corrosion lors de l'étape de couplage. Une participation microbiologique est mise en évidence lorsque des bactéries sont présentes, en comparaison d'une expérience où le protocole expérimental est appliqué en conditions abiotiques. Le courant de corrosion est alors assimilable à un courant de biocorrosion. De plus, l'activité bactérienne dans le cas d'une biocorrosion en conditions biotiques modifient les concentrations en espèces chimiques en sortie de réacteur alors que ces dernières restent inchangées lorsque l'expérience est menée en conditions stériles. L'observation du disque

---

central et de l'anneau externe par MEB en fin d'expérience rendent compte des conséquences d'une biocorrosion sur une surface métallique.

Enfin, il apparaît qu'au cours de la formation du biofilm, le potentiel libre des surfaces métalliques est déplacé vers les potentiels plus anodiques. La présence d'un film de FeS ainsi que celle du biofilm sont donc à prendre en considération, d'autant plus qu'elles favorisent la corrosion généralisée des électrodes : cette constatation est déduite de l'évolution des valeurs de résistance de polarisation.

## 2.C - Cas de la corrosion amorcée mécaniquement.

### 2.C.1 - Introduction

Puisque la biocorrosion s'amorce sur le disque central dont le potentiel libre est plus cathodique que celui de l'anneau externe après un conditionnement électrochimique, pourquoi ne pas créer de nouveau cet état par un moyen mécanique ? En effet, les produits de corrosion associés au biofilm ennoblisent les surfaces métalliques : une méthode consistant à retirer ces produits de corrosion déplacerait le potentiel libre du disque central vers des valeurs plus cathodiques. Les conditions obtenues lors du conditionnement électrochimique seraient donc retrouvées. Ainsi, la méthode dite de grattage ou arrachage de biofilm est mise en place : la similitude avec un amorçage naturel est réaliste puisqu'il suffit de considérer une particule circulant à l'intérieur d'une conduite recouverte de biofilm. La particule, entraînée par le flux, arrache alors le biofilm et crée par la même occasion une disparité des propriétés de surface. Ce type d'essai en laboratoire nécessite l'intervention du manipulateur car il convient de gratter la surface du disque central. Une étude comparative est menée entre une expérience de corrosion localisée en conditions abiotiques et une expérience de corrosion localisée en présence de bactéries, un amorçage par grattage étant appliquée sur le disque central du capteur BEC.

### 2.C.2 - Amorçage mécanique de la biocorrosion

Suite à la phase de formation du biofilm sur le capteur BEC, la phase de grattage consiste à supprimer le biofilm présent sur le disque central (figure 45) au moyen d'une spatule. Les propriétés de surface du disque central à cet instant sont sensiblement identiques à celles obtenues avant application de la phase de formation du biofilm.

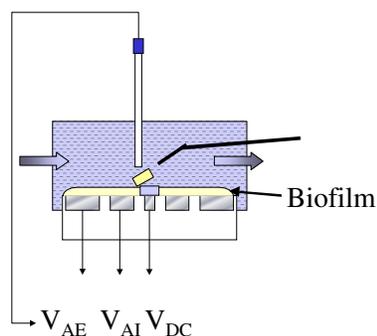


figure 45 amorçage mécanique de biocorrosion par grattage sur le capteur BEC

Le protocole expérimental est défini dans le tableau 13 et celui appliqué lors d'une expérience de corrosion localisée avec amorçage électrochimique est donné en guise de comparaison.

tableau 13 : chronologie des changements de milieux et paramètres électrochimiques pour un amorçage mécanique de corrosion localisée sur capteur à électrodes concentriques

Temps (jours)			0	5	12	12+ε	15
Mécanique	Abiotique	Milieu	FSB				EMS
		Electroch.	Libre		Grattage	Couplage	
	Biotique	Milieu	FAB				EMS
		Electroch.	Libre		Grattage	Couplage	
Electrochimique	Biotique/abiotique		Libre	Conditionnement		Couplage	

Les résultats commentés dans le paragraphe suivant concernent en premier lieu l'expérience de corrosion bactérienne amorcée mécaniquement en présence de bactéries sulfato-réductrices.

### 2.C.3 - Amorçage mécanique de la corrosion localisée en conditions biotiques.

Le suivi d'expérience (figure 46) traite d'une corrosion localisée en présence de bactéries pour laquelle l'amorçage est réalisé de façon mécanique. Cette figure présente les résultats obtenus durant la phase dite de formation du biofilm.

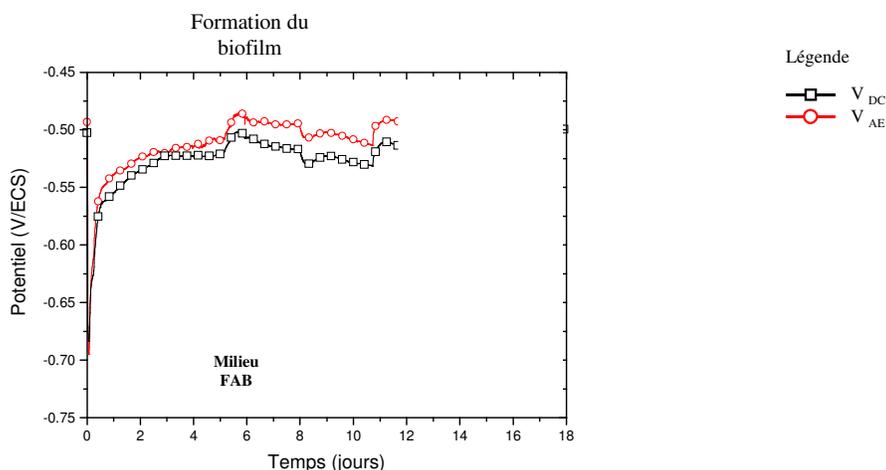


figure 46 : grandeurs électrochimiques lors de la formation du biofilm sur un capteur BEC en conditions biotiques

Le potentiel du disque central et de l'anneau externe sont respectivement de  $-683$  mV/ECS et de  $-695$  mV/ECS lors de la première mesure et avant injection du milieu FAB au sein de la cellule d'électrochimie. Durant les 5 premiers jours correspondant à la formation du biofilm sur le capteur BEC, le potentiel libre des électrodes augmente de façon régulière pour atteindre la valeur de  $-520$  mV/ECS pour le disque central et  $-590$  mV/ECS pour celui de l'anneau externe. Les potentiels libres oscillent autour de ces valeurs durant les 5 jours suivants : ces derniers sont équivalents aux 5 jours de conditionnement électrochimique lors des expériences précédemment décrites dans la section 2.B. Cependant, à la fin de cette phase,

les potentiels libres sont respectivement de  $-513$  mV/ECS pour le disque central et de  $-492$  mV/ECS pour l'anneau externe. Le grattage est alors réalisé sur le disque central (figure 47).

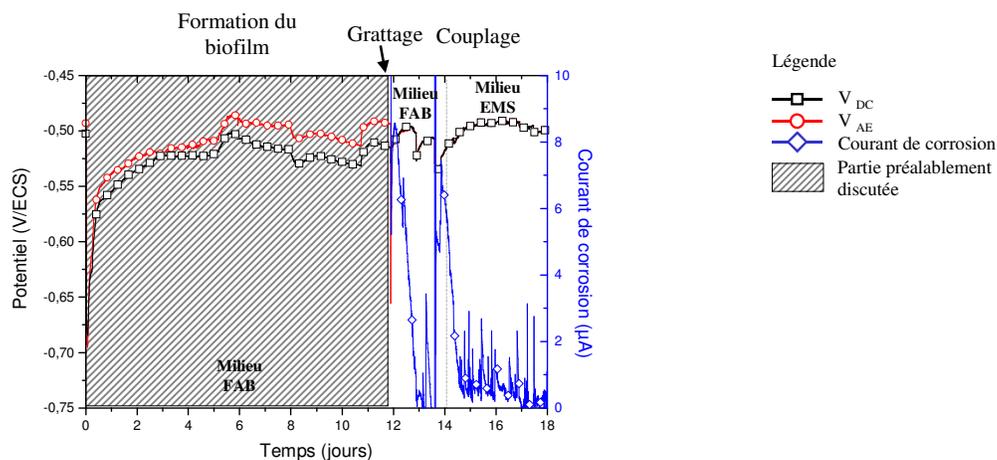


figure 47 : grandeurs électrochimiques lors de la mesure de corrosion localisée sur un capteur BEC en conditions biotiques après amorçage mécanique

La mesure du potentiel libre du disque central immédiatement après cette intervention donne une valeur de  $-637$  mV/ECS : l'enlèvement du biofilm et des produits de corrosion et de métabolisme entraîne un retour du potentiel libre vers les potentiels plus négatifs. Dès lors, le couplage est amorcé et la première mesure électrochimique indique un courant de  $8,5$   $\mu\text{A}$  ( $3,0$  mm/an) circulant entre le disque central et l'anneau externe ; le sens de circulation de ce courant est vérifié et indique clairement que le disque central réagit comme une anode. Le potentiel du couple disque central/anneau externe est de  $-515$  mV/ECS. Dans les heures suivant cette mesure, la valeur du courant de corrosion diminue rapidement jusqu'à une valeur de  $0,38$   $\mu\text{A}$  ( $0,1$  mm/an). Mais cet état est instable puisqu'un deuxième pic de courant de corrosion d'une intensité maximale de  $3,4$   $\mu\text{A}$  est enregistré. La décroissance du signal est tout aussi rapide que pour le premier pic observé. Un troisième et dernier pic de forte intensité est alors noté avec une valeur de  $7,4$   $\mu\text{A}$ . La relaxation de ce signal est identique à celle du premier pic. Lorsque le milieu EMS est injecté, de nombreux pics sont enregistrés avec des valeurs maximales comprises entre  $1,5$   $\mu\text{A}$  et  $2,3$   $\mu\text{A}$  et une valeur minimale moyenne de l'ordre de  $0,31$   $\mu\text{A}$  ( $1$  mm/an). Au cours de cet essai, des vérifications régulières du potentiel de l'anneau intermédiaire indiquent que le disque central et l'anneau externe ne sont pas court-circuités par l'établissement d'un pont de sulfure de fer.

Une expérience complémentaire est également réalisée pour l'étude d'un amorçage de corrosion localisée par voie mécanique : une électrode fraîchement polie d'acier au carbone est introduite dans la cellule et connectée à l'anneau externe par l'intermédiaire du ZRA après

formation du biofilm sur le capteur BEC. La mesure du courant de corrosion indique qu'un courant galvanique s'établit entre l'électrode (anode de corrosion) et l'anneau, mais ce courant ne se maintient pas. La proximité immédiate du biofilm par rapport à l'anode de corrosion apparaît comme une condition indispensable pour la poursuite de la biocorrosion, en créant un environnement chimique et biologique favorable au niveau de l'anode.

La méthode dite d'amorçage mécanique de la biocorrosion permet l'obtention d'un courant de corrosion anodique sur le disque central. Cette localisation de courant est possible par l'enlèvement des produits de corrosion et du biofilm qui s'y sont déposés : le potentiel du disque central, après s'être ennobli, est fortement déplacé vers les potentiels plus cathodiques lors du grattage. Des conditions de couplage galvanique ont ainsi été obtenues entre l'anneau externe et le disque central, ce dernier réagissant comme une anode lors du couplage. De plus, la proximité du matériel biologique semble nécessaire pour le maintien du processus de biocorrosion.

#### 2.C.4 - Amorçage mécanique de la corrosion localisée en conditions abiotiques

L'expérience de corrosion localisée amorcée par la méthode mécanique doit être étudiée en conditions abiotiques pour déterminer la participation des bactéries dans ce processus. La figure 48 présente les variations des potentiels lors de la phase équivalente à la formation du biofilm.

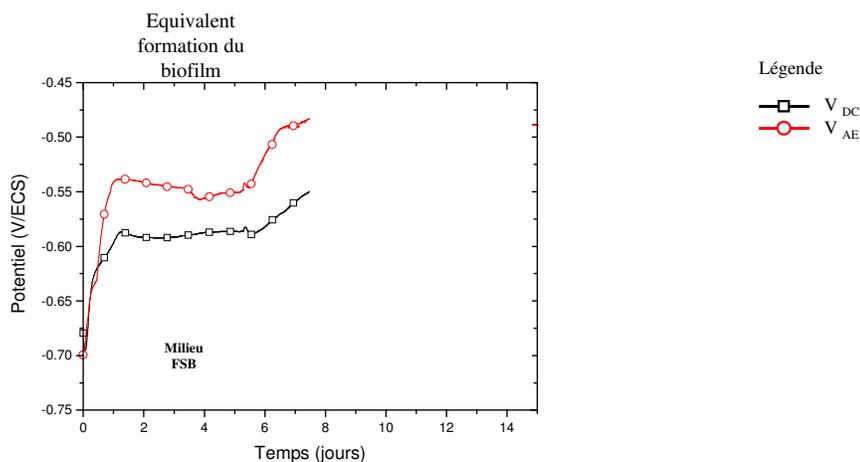


figure 48 : grandeurs électrochimiques lors de l'étape équivalente à la formation du biofilm sur un capteur BEC en conditions abiotiques

Au temps initial de l'expérience, les potentiels libres ont des valeurs égales à  $-699$  mV/ECS pour l'anneau externe et à  $-695$  mV/ECS pour le disque central. Dès l'injection du milieu FSB, le potentiel libre de chaque électrode augmente. Après 8 jours d'essai, le potentiel libre du disque central est de  $-550$  mV/ECS et celui de l'anneau externe et de  $-482$  mV/ECS.

L'amorçage de la corrosion est réalisée par grattage de la surface du disque central et la figure 49 indique les variations de potentiels et de courant de corrosion relatifs à cette étape.

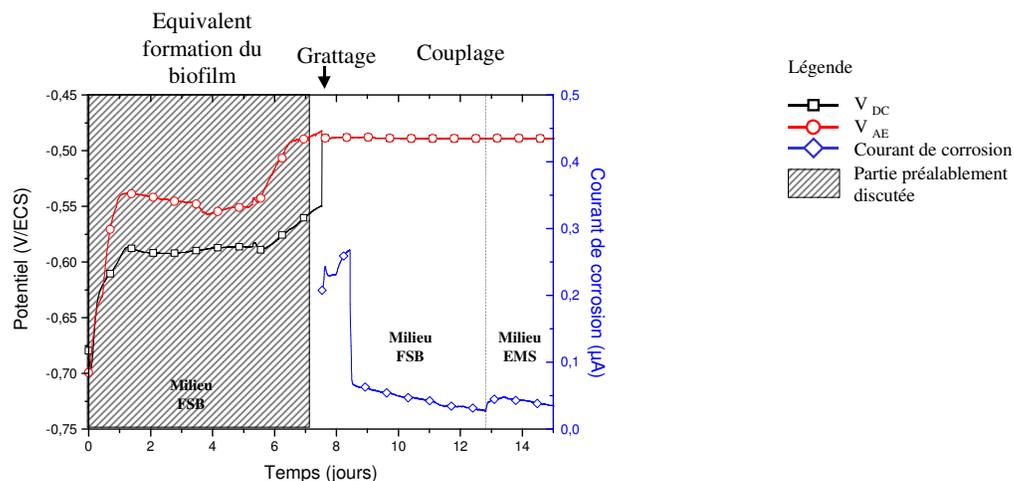


figure 49 : enregistrement des constantes électrochimiques lors de la mesure du courant de corrosion sur un capteur BEC en conditions abiotiques après amorçage mécanique

Le potentiel libre du disque central est mesuré immédiatement après le grattage : la valeur est de  $-601$  mV/ECS. Le couplage effectué, un courant de corrosion de  $0,21$   $\mu\text{A}$  ( $0,1$  mm/an) est enregistré ; le contrôle de sens de circulation de ce courant indique que le disque central est assimilable à une anode de corrosion. Cette valeur de courant augmente légèrement jusqu'à une valeur de  $0,26$   $\mu\text{A}$  dans les premières 24 heures de la phase de couplage puis diminue très rapidement à une valeur de  $0,07$   $\mu\text{A}$  (sensiblement  $0$  mm/an). Après 3 jours de couplage, le milieu FSB est remplacé par un milieu EMS : aucun changement notable n'est observé pour le potentiel du couple d'électrodes et le courant de corrosion diminue toujours. Aucun court-circuit par établissement d'un pont de sulfure de fer n'est détecté durant l'ensemble de l'essai.

Lorsque l'expérience est menée en conditions abiotiques, une augmentation des valeurs de potentiels est enregistrée : celle-ci ne peut être que le résultat de l'accumulation de sulfure de fer FeS à la surface des électrodes du capteur de biocorrosion. Après plus de 7 jours correspondant à la formation du biofilm, la mesure du courant de corrosion donne une valeur faible : quelques centaines de nA sont détectées lorsque le disque central et l'anneau externe sont court-circuités. Une fois de plus, la présence d'un matériel biologique semble nécessaire pour entretenir un courant de corrosion et mener ainsi à un phénomène de biocorrosion.

## 2.C.5 - Corrosion amorcée mécaniquement : courbes courant/tension, observations par MEB et dosages des espèces chimiques

### 2.C.5.a - Courbes courant/tension

$\alpha$  – Conditions biotiques

Le premier cas traite de l'influence du matériel biologique sur les électrodes constitutives du capteur BEC et les résultats de la figure 50 donnent les courbes courant/tension du disque central pour une expérience réalisée en conditions biotiques.

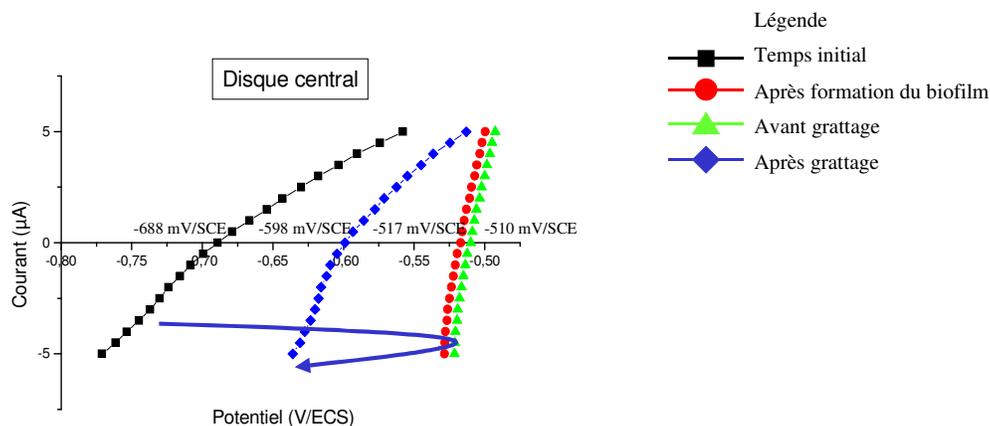


figure 50 : courbes courant/tension du disque central relatives à une expérience de corrosion localisée amorcée mécaniquement sur un capteur BEC en conditions biotiques

Les courbes courant/tension associées au disque central se déplacent vers les potentiels plus anodiques durant toute la durée de l'expérience. Pendant les 11 jours correspondant à la phase de formation de biofilm, la valeur de la résistance de polarisation passe de  $630 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à une valeur plus faible de  $95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Une variation très remarquable prend place lorsque l'amorçage mécanique est réalisée sur le disque central par grattage : la courbe courant/tension est largement déplacé vers les potentiels plus cathodiques, sans toutefois aller en deçà de la courbe initiale. La résistance de polarisation qui lui est associée à une valeur de  $345 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

La figure 51 donne l'évolution des courbes courant/tension de l'anneau externe pour la même expérience.

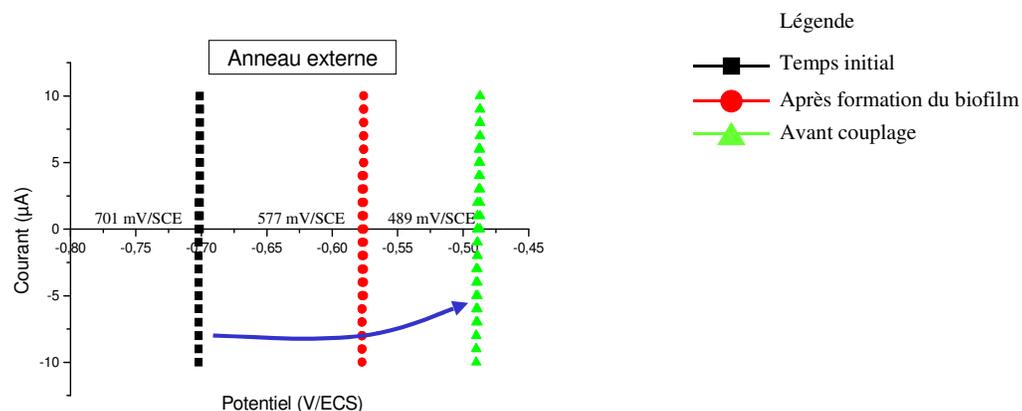


figure 51 : courbes courant/tension de l'anneau externe relatives à une expérience de corrosion localisée amorcée mécaniquement sur un capteur BEC en conditions biotiques

Pour l'anneau externe, la courbe courant/tension initiale a une pente correspondant à une valeur de résistance de polarisation de  $465 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Lorsque le milieu FAB est injecté, la courbe se déplace vers les potentiels plus anodiques, et ce durant les 11 premiers jours d'expérience. Quant à la résistance de polarisation, elle diminue jusqu'à une valeur avant couplage de  $70 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

En présence de bactéries, le suivi des courbes courant/tension au cours du temps montre que le potentiel libre du disque central, après que l'amorçage mécanique ait été appliqué, a une valeur légèrement plus anodique que celle du potentiel libre au temps initial de l'expérience. Le potentiel final de l'anneau externe (-500 mV/ECS) est, quant à lui, très anodique en comparaison du potentiel du disque central. La conséquence du grattage mécanique est d'abaisser la valeur du potentiel libre du disque central par l'enlèvement des produits de corrosion ennoblissants comme le sulfure de fer FeS, ce qui permet d'obtenir une configuration idéale de couplage galvanique. La diminution des résistances de polarisation met en avant une augmentation de la corrosion généralisée des différentes électrodes durant la formation du biofilm. Le grattage sur le disque central permet d'abaisser l'action de la corrosion généralisée par élimination du biofilm et des produits de corrosion associés.

### β – Conditions abiotiques

Pour une expérience de corrosion localisée en conditions abiotiques, les figures 52 et 53 présentent les résultats obtenus par tracé des courbes courant/tension du disque central et de l'anneau externe au cours de l'expérience.

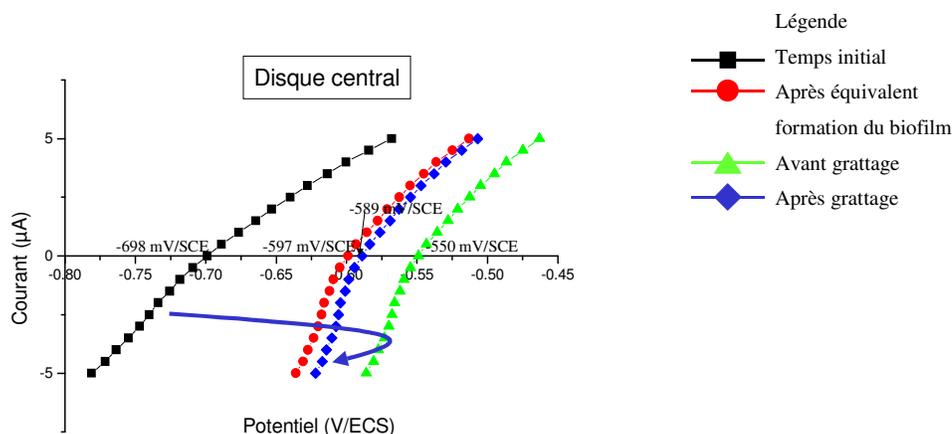


figure 52 : courbes courant/tension du disque central relatives à une expérience de corrosion localisée amorcée mécaniquement sur un capteur BEC en conditions abiotiques

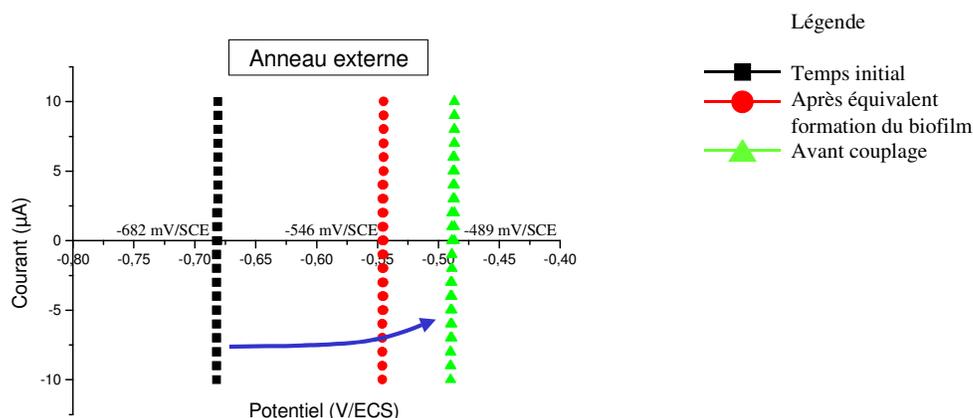


figure 53 : courbes courant/tension de l'anneau externe relatives à une expérience de corrosion localisée amorcée mécaniquement sur un capteur BEC en conditions abiotiques

Les valeurs des potentiels libres ou des résistances de polarisation pour l'anneau externe sont du même ordre de grandeur que pour une expérience en présence de bactéries. La résistance de polarisation est de  $450 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Une évolution rapide du potentiel libre vers les valeurs plus anodiques est observé après 7 jours d'alimentation en milieu FSB ; la résistance de polarisation augmente légèrement pour atteindre la valeur de  $85 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

En considérant maintenant le disque central, la résistance de polarisation correspondante est de  $660 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Lorsque l'injection du milieu FSB est réalisée, la courbe courant/tension est déplacée vers les potentiels plus anodiques. Le potentiel libre du disque central est alors à une valeur de  $-550 \text{ mV/ECS}$  et la résistance de polarisation est de  $380 \Omega \cdot \text{cm}^2$  au bout de 7 jours équivalent à la formation du biofilm en conditions abiotiques. Un changement radical intervient lorsque le disque central est gratté. La valeur du potentiel libre du disque central est

ramenée à des valeurs plus cathodiques et la résistance de polarisation déduite de la courbe est de  $325 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Pour une expérience de biocorrosion en conditions abiotiques, l'amorçage mécanique montre de nouveau que le grattage mécanique abaisse considérablement le potentiel du disque central conduisant à une configuration de couplage galvanique avec l'anneau externe. Les valeurs de résistance de polarisation du disque central et de l'anneau externe mettent en évidence la fragilisation face à une corrosion généralisée.

### 2.C.5.b - Dosage des espèces chimiques

Le dosage des espèces chimiques est réalisé tout au long des expériences, qu'elles soient en conditions abiotiques ou en présence de bactéries. Ainsi, pour ce dernier cas (figure 54), les valeurs initiales de concentration en lactate, acétate et sulfure sont respectivement de 0,59 g/L, 1,7 g/L et 11,8 mmol/l dans le milieu FAB injecté dans la cellule d'électrochimie. En sortie de cellule, alors que le biofilm se forme, ces concentrations sont déterminées : [lactate]=0,49 g/L, [acétate]=1,79 g/L et  $[\text{S}^{2-}]$ =9,4 mmol/L. Ces valeurs sont pratiquement constantes durant les 13 premiers jours d'expérience. Lorsque le milieu FAB est remplacé par le milieu EMS, dont la concentration initiale en lactate est de 2,4 g/L, les autres concentrations étant nulles, une variation notable dans les concentrations est enregistrée : une activité biologique non négligeable est ainsi mise en évidence.

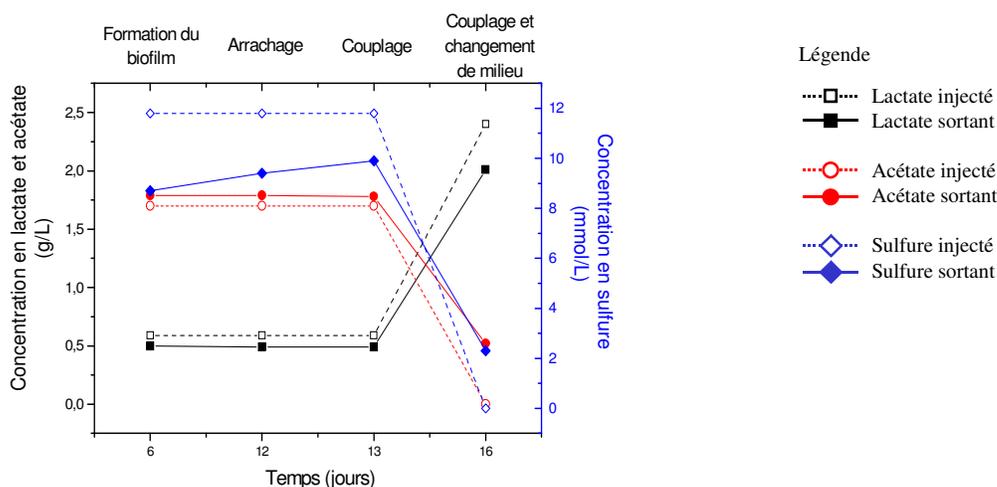


figure 54 : concentrations en espèces chimiques avant et après passage dans la cellule d'électrochimie pour une corrosion localisée amorcée mécaniquement en conditions biotiques

L'expérience en environnement abiotique (figure 55) affiche des résultats pratiquement équivalents à ceux obtenus lors de l'essai en présence de bactéries. Tout comme le cas

précédemment décrit, ces valeurs ne changent pas durant les 10 premières jours. Lorsque le milieu EMS remplace le milieu FAB, le dosage est réalisé : les résultats donnent des valeurs de concentrations injectées et en sortie de cellule sensiblement identiques : l'absence d'activité microbiologique est confirmée.

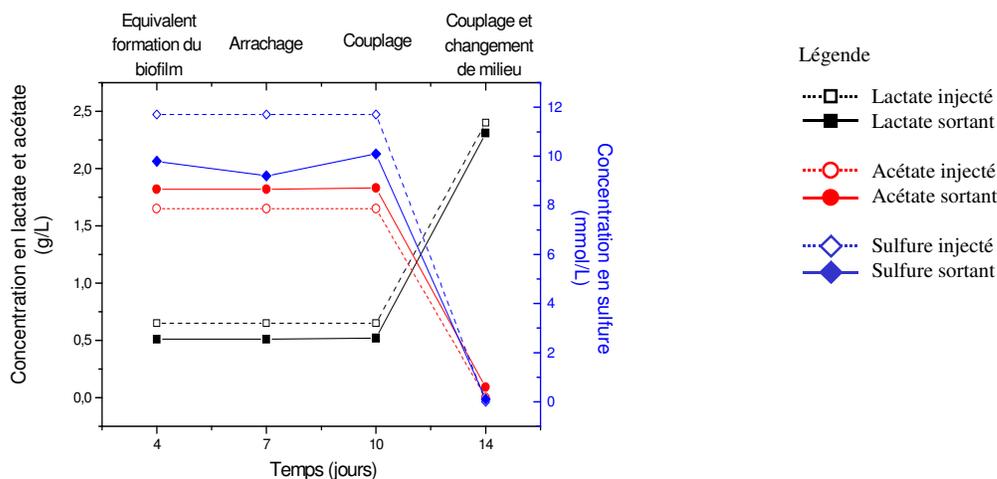
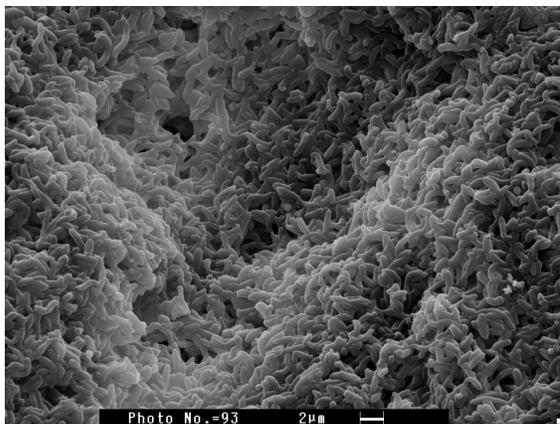


figure 55 : concentrations en espèces chimiques avant et après passage dans la cellule d'électrochimie pour une corrosion localisée amorcée mécaniquement en conditions abiotiques

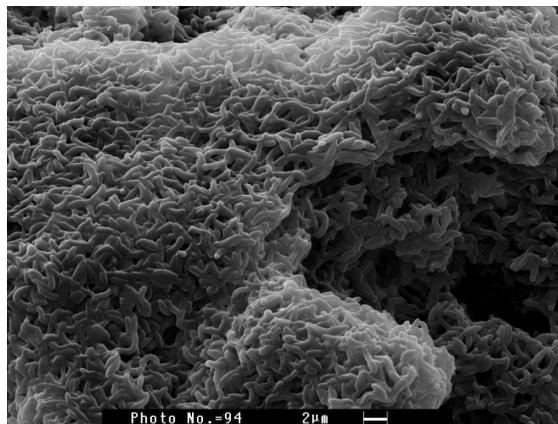
En conclusion, les concentrations en espèces chimiques montrent une activité importante du biofilm : le substrat de croissance, le lactate, est consommé durant la phase de mesure de courant de corrosion pour une expérience en conditions biotiques. Une concentration plus grande d'acétate est alors enregistrée ; ce fait n'est pas reproduit lorsque les conditions abiotiques régissent l'essai. Tenant compte de l'absence totale de bactéries dans ce dernier cas, il faut cependant intégrer la présence d'ions sulfures dans la solution, mais leur présence seule ne permet apparemment pas l'entretien d'un phénomène de corrosion amorcée mécaniquement sur un capteur BEC.

### 2.C.5.c - Corrosion induite par méthode mécanique MEB

Des observations des surfaces des électrodes sont réalisées en fin d'expérience après démontage du capteur BEC. Concernant l'essai en conditions bactériennes, un biofilm bactérien est détecté sur le disque central mais également sur l'anneau externe. Les figures 56 et 57 indiquent que ces deux biofilms sont similaires dans leur morphologie et leur répartition à la surface des électrodes.



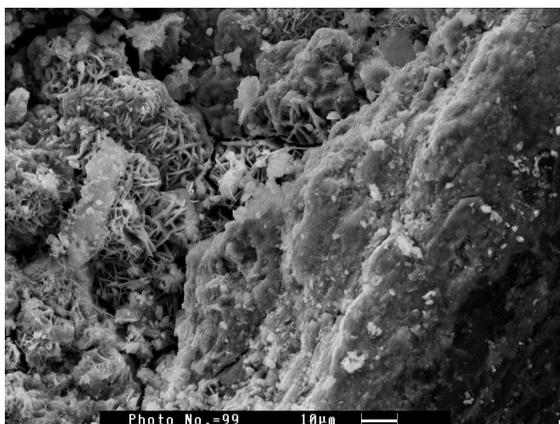
*figure 56 : biofilm présent sur le disque central après une corrosion localisée amorcée mécaniquement en conditions biotiques*



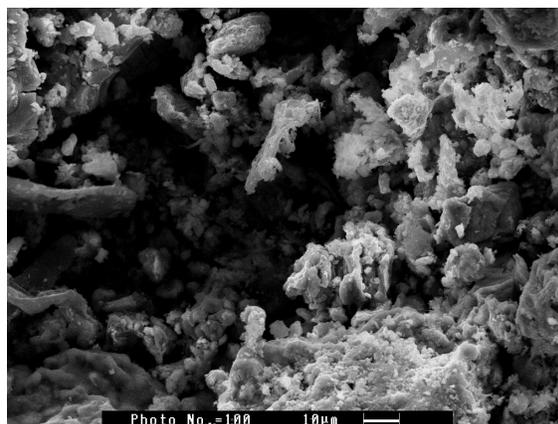
*figure 57 : biofilm présent sur l'anneau externe après une corrosion localisée amorcée mécaniquement en conditions biotiques*

Si le biofilm est enlevé du disque central, une attaque sévère du métal est mise en évidence. La figure 58 est représentative de cette forte dissolution puisque à droite la résine époxy apparaît et qu'à gauche de cette limite, il est possible d'observer l'acier au carbone dont le niveau est bien en dessous de celui de la résine époxy.

Le point important est que des bactéries sont observées au fond des piqûres de corrosion, (figure 59). Cette dernière fait apparaître des agglomérats bactériens, des nodules métalliques (FeS surtout) et des cristaux salins dus à la préparation de l'échantillon.



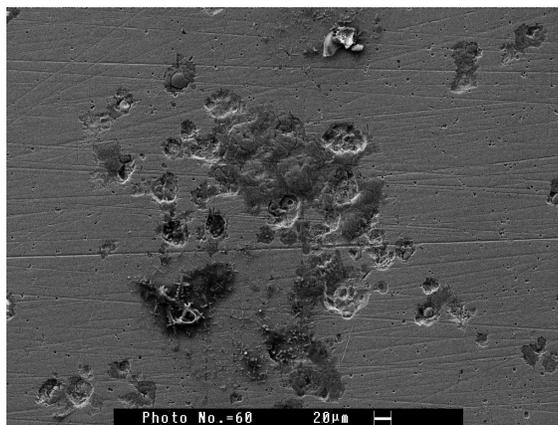
*figure 58 : dissolution du disque central après une corrosion localisée amorcée mécaniquement en conditions biotiques*



*figure 59 : détail d'une piqûre de corrosion sur le disque central après une corrosion localisée amorcée mécaniquement en conditions biotiques*

Une analyse élémentaire à la surface du disque central ne donne que peu de renseignements puisque seuls le fer, le soufre et le chlore constituent le spectrogramme issu de l'analyse par SDEX.

En considérant alors l'anneau externe une fois le biofilm enlevé par polissage doux, des piqûres de corrosion sont observées à divers endroits. La figure 60 présente le profil typique de l'anneau externe lorsque celui-ci est laissé à son potentiel libre durant l'expérience de biocorrosion. Mais ces piqûres restent discrètes si leur nombre est rapporté à la grande surface de cet anneau. Une analyse élémentaire donne des résultats équivalents à ceux trouvés pour le disque central.

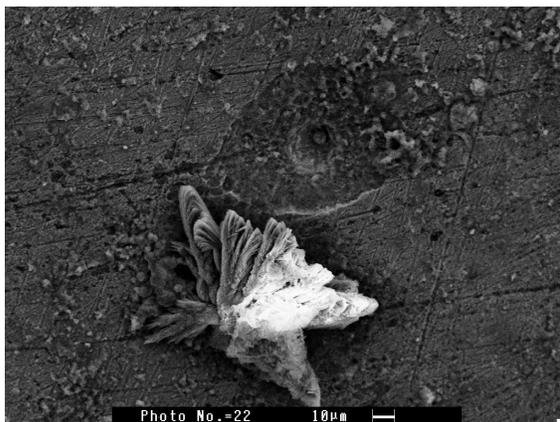


*figure 60 : piqûres de corrosion sur l'anneau externe après une corrosion localisée amorcée mécaniquement en conditions biotiques*

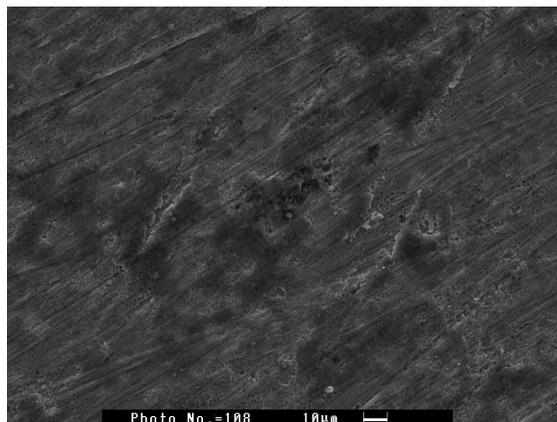
L'observation au MEB du disque central rend compte d'un biofilm dont la formation ne peut être attribuée qu'au temps relatif à l'étape de mesure de courant de corrosion. En effet, ce disque central a été gratté lors de la phase de grattage mécanique, ce qui a eu comme effet de rendre la surface relativement propre. Mais les 8 jours de mesure de courant laissent le temps au biofilm pour se développer et recouvrir le disque central. Il apparaît néanmoins une forte corrosion du disque central lorsque le biofilm est enlevé par nettoyage doux. La profonde piqûre, généralisée au disque central, présente à sa surface un agglomérat de bactéries et de produits de corrosion, principalement du sulfure de fer FeS. L'anneau externe présente quelques piqûres de corrosion une fois le biofilm enlevé. Le processus de biocorrosion a donc pris place sur le disque central pour l'expérience réalisée en présence de bactéries sur un capteur à électrodes concentriques.

La comparaison avec un capteur de biocorrosion sur lequel un amorçage mécanique est réalisée en conditions abiotiques donne les résultats suivants. L'observation du disque central (figure 61) indique une très faible dissolution du métal. Sur l'ensemble du disque central et particulièrement autour des piqûres, la présence de sulfure est détectée. Le cristal observé à côté de cette piqûre est constitué de sodium, calcium, chlore et oxygène ce qui laisse penser qu'il s'agit d'un agglomérat de tartre et de chlorure de sodium.

Pour l'anneau externe, les résultats donnent également peu d'information pour une expérience en conditions abiotiques puisque la figure 62 indique un dépôt de type film de produits de corrosion à la surface de l'anneau externe. Ce film est relativement mince car il est possible de distinguer les traces du polissage initial. Une dissolution infime sous forme de couche laisse penser qu'une attaque chimique s'est effectuée au cours de l'expérience.



*figure 61 : détail du disque central après une corrosion localisée amorcée mécaniquement en conditions abiotiques*



*figure 62 : détail de l'anneau externe après corrosion localisée amorcée mécaniquement en conditions abiotiques*

Il apparaît donc que la corrosion localisée en conditions abiotiques ne mène pas à une détérioration très importante du disque central comme de l'anneau externe et ce malgré un amorçage mécanique.

La méthode d'amorçage de corrosion localisée par grattage mécanique du disque central permet l'obtention et le maintien d'un processus de corrosion induite microbiologiquement en conditions biotiques. Le grattage permet ainsi de déplacer le potentiel libre du disque central par enlèvement des produits de corrosion ennobliants (FeS) qui se sont déposés à sa surface. Les courbes courant/tension indiquent alors que le disque central a un potentiel libre plus cathodique que l'anneau externe après que le grattage ait été réalisé : ceci explique le comportement anodique du disque central lorsque les deux électrodes sont court-circuitées. De plus, la participation microbiologique est nettement mise en évidence en comparaison d'une expérience où le protocole expérimental est appliqué en conditions abiotiques. Les concentrations en espèces chimiques en sortie de réacteur mettent en évidence l'activité bactérienne dans le cas d'une biocorrosion en conditions biotiques. Cette même activité est d'ailleurs nulle lorsque l'expérience est menée en conditions stériles. Cette participation est de plus confirmée lors de l'observation du disque central et de l'anneau externe par MEB en fin d'expérience : elle permet d'apprécier les attaques de la corrosion induite microbiologiquement.

## ***2.D - Discussion et conclusions sur les expériences de biocorrosion amorcée artificiellement***

Les deux procédures expérimentales apparaissent comme valables pour l'obtention d'une biocorrosion amorcée de façon artificielle sur un capteur à électrodes concentriques en acier au carbone. Par application d'un conditionnement électrochimique des différentes surfaces métalliques, nous avons pu amorcer puis maintenir un processus de biocorrosion en présence de bactéries sulfato-réductrices. Le résultat est identique lorsque le disque central est débarrassé du biofilm par grattage mécanique. Nous allons dans un premier temps discuter les méthodes d'amorçage de biocorrosion puis donner les premières explications du phénomène obtenu par l'application de ces protocoles opératoires.

Comme indiqué en début de chapitre, chaque méthode d'amorçage présente des avantages et des inconvénients. Le mode opératoire consistant à appliquer un courant cathodique sur le disque central est avantageux puisqu'il ne requiert pas d'intervention du manipulateur au niveau des électrodes du capteur de biocorrosion. Il est de plus relativement simple d'application puisque l'équipement nécessaire se résume à une simple interface électrochimique utilisée en tant que galvanostat lors du conditionnement, puis en tant que potentiostat jouant le rôle d'un ampèremètre à résistance nulle lors du couplage. Le second moyen d'amorcer une biocorrosion de façon artificielle, l'amorçage mécanique, présente quant à elle un désavantage relativement important puisqu'elle nécessite une intervention extérieure à la surface du disque central en cours d'expérience. Pour les deux méthodes citées précédemment, nous obtenons un amorçage de corrosion pour laquelle une participation microbiologique a été démontrée. Les courants de corrosion mesurés durant la phase de couplage ont des valeurs similaires pour les deux types d'amorçage. Les observations au MEB révèlent quant à elles des attaques sévères du disque central et une corrosion bien moindre de l'anneau externe dans le cas d'expériences en conditions biotiques, que l'amorçage soit mécanique ou électrochimique.

Néanmoins, un point est remarquable dans les premières heures de la phase de mesure de courant et ce pour toutes les expériences précédemment décrites (amorçage électrochimique ou mécanique, conditions abiotiques ou biotiques) : un pic de courant de corrosion est en effet enregistré dans les premiers temps de la phase de mesure de courant. Il est la conséquence du couplage galvanique intervenant entre deux surfaces métalliques dont les propriétés électrochimiques sont différentes. Mais cet état ne se maintient pas dans le temps et le courant initial voit sa valeur chuter rapidement. Les bactéries interviennent alors durant cette

décroissance de courant et parviennent à maintenir un processus de corrosion sur le disque central. Ce courant revient à une valeur nulle lorsque aucun support microbologique n'est présent dans la cellule d'électrochimie.

En considérant les courbes courant/tension tracés à différents instants d'expérience, le fait de court-circuiter les deux électrodes impose un nouveau potentiel libre, celui du système disque central/anneau externe, et conduit à un courant anodique sur le disque central et un courant cathodique sur l'anneau externe. Ce nouveau potentiel est voisin du potentiel libre de l'anneau compte tenu des différences de surface entre les électrodes ; cette différence de surface apparaît sur les figures 63 et 64 par une différence de pente des courbes courant/tension.

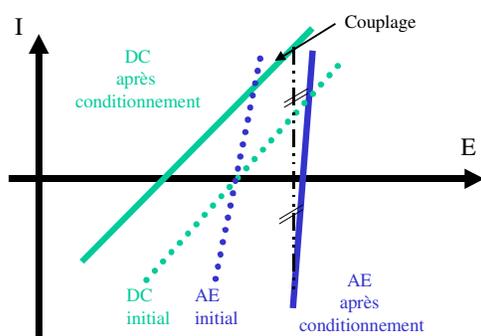


figure 63 : schématisation des courbes courant/tension lors d'un amorçage électrochimique de corrosion localisée

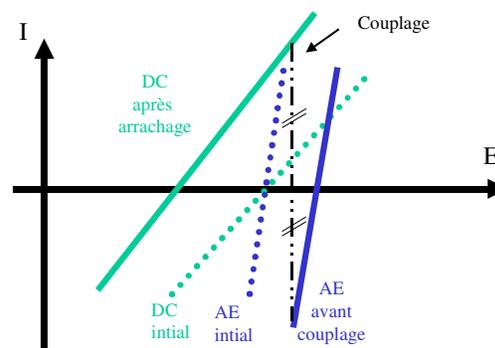


figure 64 : schématisation des courbes courant/tension lors d'un amorçage mécanique de corrosion localisée

Il faut à présent savoir si ce sens de circulation de courant de corrosion tient son origine dans l'amorçage même de la biocorrosion, ou s'il est nécessaire de considérer l'évolution des propriétés de surface des électrodes. En effet, en conditions abiotiques, un dépôt de sulfure de fer est observé en fin d'expérience sur les électrodes. Ce dépôt augmente considérablement le potentiel des électrodes laissées à l'état libre, cas notamment de l'anneau externe qui peut être considéré comme libre même lors de l'amorçage électrochimique. Le potentiel de l'anneau externe avant application de la phase de mesure de courant est d'ailleurs proche de celui d'un acier au carbone recouvert de sulfure de fer (Hilbert, 2000). En considérant à présent le disque central, une polarisation cathodique engendre une protection du disque central face à l'agressivité des sulfures présents dans le milieu : son potentiel devient alors plus cathodique. De même, un grattage de la surface du disque central lors d'un amorçage mécanique élimine ponctuellement le film de sulfure de fer ayant pu se déposer. Le sulfure de fer apparaît alors comme le moteur de l'amorçage de biocorrosion : une différence dans la répartition en surface

---

de ce film conducteur peut être le siège d'une corrosion galvanique dont le courant sera par la suite maintenu si un environnement bactérien s'est développé sur la structure métallique.

En conclusion, nous pouvons dire que l'amorçage de biocorrosion est réalisable selon deux protocoles différents : un amorçage électrochimique consistant à polariser cathodiquement le disque central et un amorçage mécanique où un grattage de la surface du disque central est pratiqué, les deux méthodes prenant place après établissement d'un biofilm. Les courants de biocorrosion obtenus selon les deux méthodes ont des valeurs voisines pour des expériences réalisées dans un même environnement bactérien.

## CHAPITRE 3 : OPTIMISATION DU CAPTEUR ET DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

Plusieurs paramètres expérimentaux ayant été choisis de façon empirique, une optimisation du protocole d'amorçage électrochimique de biocorrosion et du capteur BEC s'avère nécessaire. Dès lors, il est intéressant d'étudier l'influence de l'étape de conditionnement appliquée dès le début d'une expérience simultanément à la formation du biofilm. Le temps d'application du courant de conditionnement ainsi que l'intensité de ce même courant seront alors étudiés par les notions de pulse électrochimique et d'étape de conditionnement courte ou longue. La seconde optimisation considère la géométrie du capteur de biocorrosion à électrodes concentriques : la surface des différentes parties métalliques ainsi que leur disposition les unes par rapport aux autres constitueront les points développés. Les expériences seront limitées à une période de 15 jours au maximum, temps suffisant pour une identification du phénomène de biocorrosion et pour une application industrielle.

### 3.A - Simultanéité pour la formation du biofilm et du conditionnement

Le point considéré dans cette partie étudie l'influence du courant de conditionnement sur le développement du biofilm. Le déroulement de l'expérience de biocorrosion reprend les différentes étapes nécessaires à l'obtention d'une biocorrosion amorcée électrochimiquement sur le disque central (chapitre 2) avec l'application du conditionnement durant la formation du biofilm.

Le courant de conditionnement électrochimique a une intensité fixée à  $2 \mu\text{A}$  afin de polariser le disque central cathodiquement et l'anneau externe anodiquement. La figure 65 présente les variations de potentiel et de courant de corrosion enregistrées au cours de l'expérience.

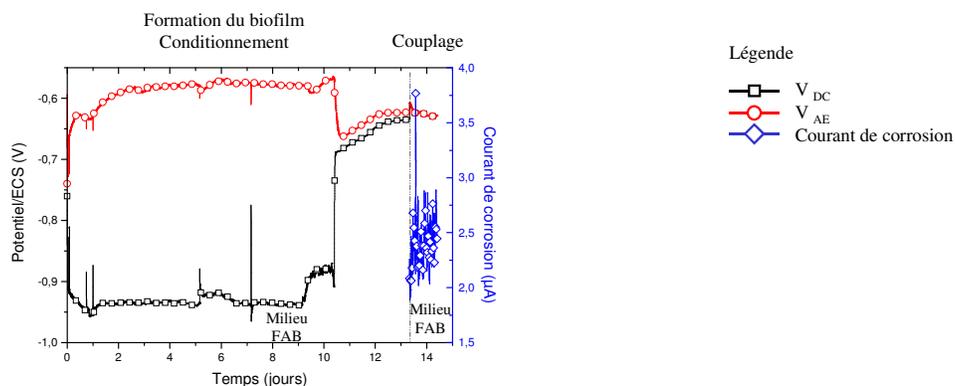


figure 65 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion avec formation de biofilm et conditionnement simultanés sur un capteur BEC en conditions biotiques

La polarisation de ces électrodes par le courant de conditionnement fait rapidement évoluer les potentiels : celui du disque central se stabilise à une valeur de  $-938$  mV/ECS et celui de l'anneau externe à une valeur de  $-577$  mV/ECS. Ces valeurs restent stables jusqu'au neuvième jour de l'expérience. Une variation sur plusieurs jours est alors enregistrée : le disque central voit son potentiel passer d'une valeur de  $-939$  mV/ECS au 9<sup>ème</sup> jour à  $-687$  mV/ECS au 11<sup>ème</sup> jour tandis que le potentiel de l'anneau externe diminue de  $-565$  mV/ECS à  $-662$  mV/ECS. Ce comportement est d'autant plus troublant que le conditionnement électrochimique n'est pas interrompu. Dès lors, les grandeurs électrochimiques évoluent de façon identique pour atteindre avant couplage des valeurs de  $-635$  mV/ECS pour le disque central et de  $-623$  mV/ECS pour l'anneau externe. Après couplage de ces deux électrodes au temps  $t=13$  jours, des valeurs de courant très supérieures à celles obtenues jusqu'à présent sont enregistrées avec une valeur moyenne de  $2,3$   $\mu$ A ( $0,8$  mm/an) ; le sens de circulation du courant impose un comportement anodique au disque. Cette dernière valeur semble importante compte tenu de la faible différence de potentiel entre le disque central et l'anneau externe avant couplage. Cependant, la reproductibilité des résultats a été vérifiée et elle est en accord avec les expériences présentées par Campaignolle (1997).

L'application du courant de conditionnement alors que le biofilm prend place sur le capteur ne perturbe pas l'expérience de biocorrosion : le phénomène est détecté et mesuré.

Une observation est alors réalisée sur le disque central et l'anneau externe après interruption de l'expérience. La figure 66 présente une observation du disque central : il n'apparaît aucune trace de biofilm ce qui est paradoxal étant donné le caractère microbiologique omniprésent durant toute la durée de l'essai.

En revanche, sur l'anneau externe (figure 67), un biofilm est détecté sur cette électrode ; il est de plus important et uniformément réparti.

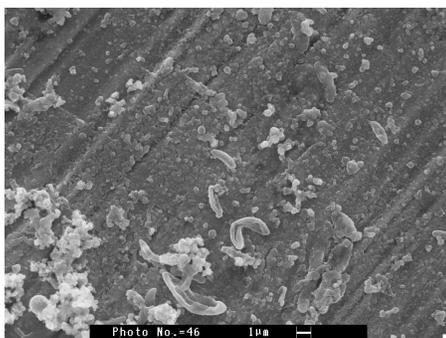


figure 66 : disque central après une expérience de biocorrosion avec formation de biofilm et conditionnement simultanés

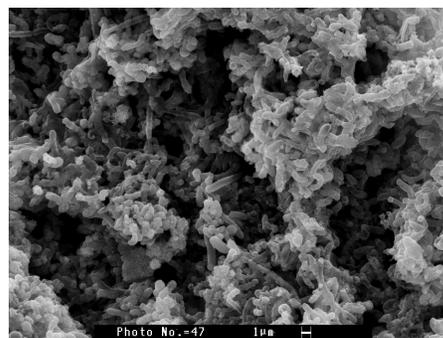


figure 67 : anneau externe après une expérience de biocorrosion avec formation de biofilm et conditionnement simultanés

Par analyse élémentaire, le fer et le soufre sont les éléments dont le pourcentage est le plus important, à la fois sur le disque central et sur l'anneau externe. Une faible proportion de chlorure est également détectée, les expériences se déroulant en milieu 'eau de mer synthétique'.

Ainsi, l'établissement du biofilm est orienté sur l'anneau externe de part la faible densité de courant qui lui est appliquée. Une grande différence dans le dépôt de produits de corrosion et de biofilm est alors observée : la forte densité de courant cathodique protège le disque central vis-à-vis de la corrosion et empêche la formation du biofilm alors que qu'une corrosion généralisée se développe sur l'anneau externe sur lequel le biofilm peut se développer. Cette inégalité de propriétés de surface conduit à une valeur de courant de corrosion importante lorsque les deux électrodes sont couplées. La corrosion se maintient d'autant mieux que les dépôts biologiques et chimiques semblent établis sur l'anneau externe, favorisant le maintien du courant de couplage. Le protocole ne semble pas approprié à la détection d'une biocorrosion car le conditionnement électrochimique perturbe le développement du biofilm : le courant de corrosion résultant est la représentation d'un couplage galvanique plus que d'un processus de biocorrosion.

### ***3.B - Durée et intensité du courant de conditionnement.***

Les expériences suivantes étudient l'influence de la durée de l'application et de l'intensité du courant relatifs au conditionnement sur le courant de biocorrosion. Les protocoles opératoires appliqués par la suite font référence à l'amorçage électrochimique de biocorrosion en conditions biotiques décrit dans le chapitre 2. Différentes configurations de conditionnement sont alors adoptées, en conservant une polarisation cathodique du disque central du capteur BEC :

- un échelon de courant d'une intensité de 300  $\mu\text{A}$  pendant 20 minutes,
- un courant d'une intensité de 2  $\mu\text{A}$  pendant une période de 36 heures,
- un courant d'une intensité de 10  $\mu\text{A}$  pendant une période de 5 jours,
- pas de conditionnement.

#### **3.B.1 - Pulse électrochimique**

La figure 68 présente les variations des constantes électrochimiques au cours du temps pour un conditionnement de 300  $\mu\text{A}$  appliqué pendant 20 minutes.

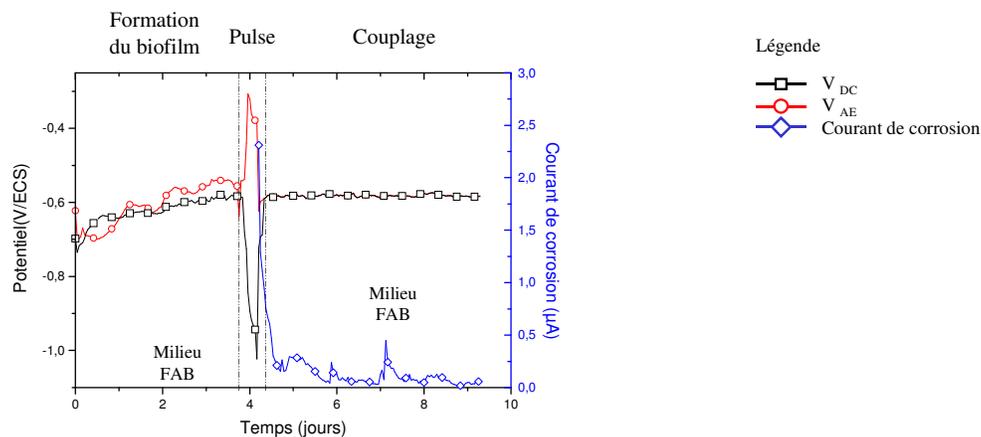


figure 68 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion amorcée par pulse électrochimique sur un capteur BEC en conditions biotiques

L'évolution des potentiels durant les premiers jours de l'expérience indique que la formation du biofilm est effective, les potentiels des électrodes passant d'une valeur initiale commune de  $-698$  mV/ECS à  $-588$  mV/ECS pour le potentiel du disque central et  $-556$  mV/ECS pour le potentiel de l'anneau externe. Après 4 jours de formation de biofilm, le conditionnement est réalisé par pulse électrochimique cathodique d'une intensité de  $300$  µA sur le disque central pendant 20 minutes. Les potentiels réagissent immédiatement : celui du disque central atteint une valeur de  $-1020$  mV/ECS et celui de l'anneau externe une valeur de  $-307$  mV/ECS. Après couplage des électrodes, le courant initialement enregistré est d'une valeur de  $2,3$  µA ( $0,8$  mm/an). Le système électrochimique étant instable, une diminution rapide de la valeur du courant de corrosion est observée : en moins de 12 heures, le courant enregistré a une valeur inférieure à  $0,30$  µA ( $0,1$  mm/an), quelques pics de courant pouvant atteindre des valeurs de  $0,40$  µA.

L'amorçage de la biocorrosion par pulse électrochimique ne permet donc pas le maintien d'un courant de corrosion. Ceci découle principalement de la forte intensité du courant cathodique injecté : un dégagement d'hydrogène sur le disque central, l'augmentation consécutive de la valeur du pH, la courte durée du conditionnement qui ne permet pas aux bactéries de s'adapter à un nouvel environnement et le dépôt calco-magnésien sur le disque central sont probablement les raisons pour lesquelles le pulse électrochimique est inadapté au conditionnement du capteur BEC.

### 3.B.2 - Conditionnement de courte durée

Un courant cathodique d'une intensité de  $2 \mu\text{A}$  est injecté sur le disque central pendant une durée de 36 heures seulement après formation du biofilm sur le capteur BEC. Les variations des grandeurs électrochimiques relatives à une telle expérience sont présentées en figure 69.

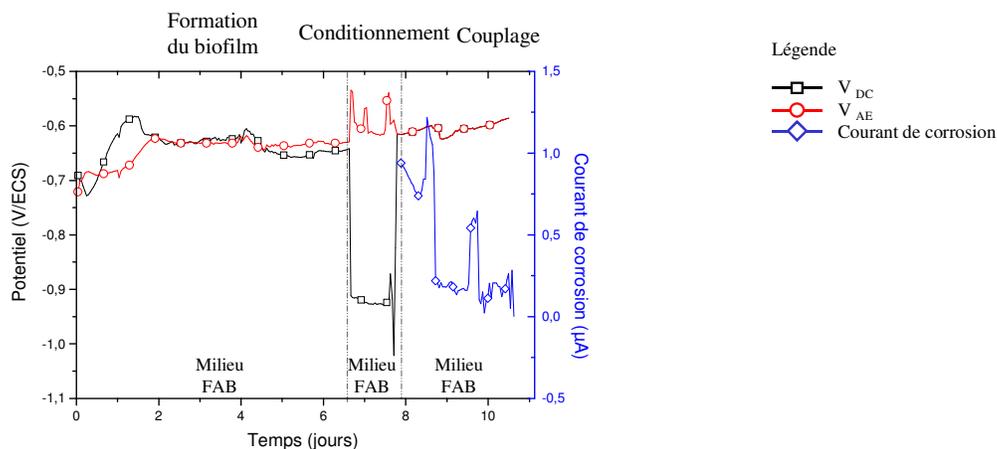


figure 69 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion avec amorçage électrochimique de courte durée sur un capteur BEC en conditions biotiques

La formation du biofilm fait évoluer les potentiels libres des différentes électrodes pendant 6 jours : celui du disque central atteint une valeur finale de  $-643 \text{ mV/ECES}$ , celui de l'anneau externe une valeur finale de  $-630 \text{ mV/ECES}$ . Dès lors, le conditionnement est appliqué : le potentiel du disque central passe alors instantanément à une valeur de potentiel plus cathodique de  $-916 \text{ mV/ECES}$  ; cette valeur reste pratiquement constante durant toute la phase de conditionnement. Une augmentation du potentiel de l'anneau externe est également notée puisque dans les premières heures de l'application du courant, le potentiel passe de  $-630 \text{ mV/ECES}$  à  $-537 \text{ mV/ECES}$  pour finalement atteindre une valeur de  $-603 \text{ mV/ECES}$ . Après interruption du conditionnement et début du couplage, le potentiel des électrodes court-circuitées s'établit à une valeur de  $-615 \text{ mV/ECES}$ . L'enregistrement des grandeurs électrochimiques donne un courant de biocorrosion de  $0,92 \mu\text{A}$  ( $0,29 \text{ mm/an}$ ), avec un comportement anodique du disque central. Cette valeur évolue au cours du temps, avec des pics de courant atteignant des valeurs de  $1,2 \mu\text{A}$ . Au bout de 24 heures, le courant diminue rapidement pour atteindre des valeurs oscillant autour de  $0,50 \mu\text{A}$  ( $0,16 \text{ mm/an}$ ).

L'application d'un courant d'une intensité de  $2 \mu\text{A}$  pendant une durée de 36 heures ne suffit pas à amorcer et surtout maintenir un processus de biocorrosion sur un capteur BEC en conditions biotiques. La courte phase de conditionnement ne modifie donc pas suffisamment la surface des électrodes : le courant de couplage résultant ne subsiste pas, le maintien de la

corrosion par une participation microbiologique n'est pas réalisé. Le processus même de biocorrosion n'est donc pas observé.

### 3.B.3 - Conditionnement de forte intensité

L'intensité du courant de conditionnement est étudié en l'augmentant 5 fois par rapport à la valeur initialement fixée. Ainsi, un courant cathodique de 10  $\mu\text{A}$  parcourt le disque central : les valeurs des potentiels et du courant de corrosion sont enregistrées (figure 70).

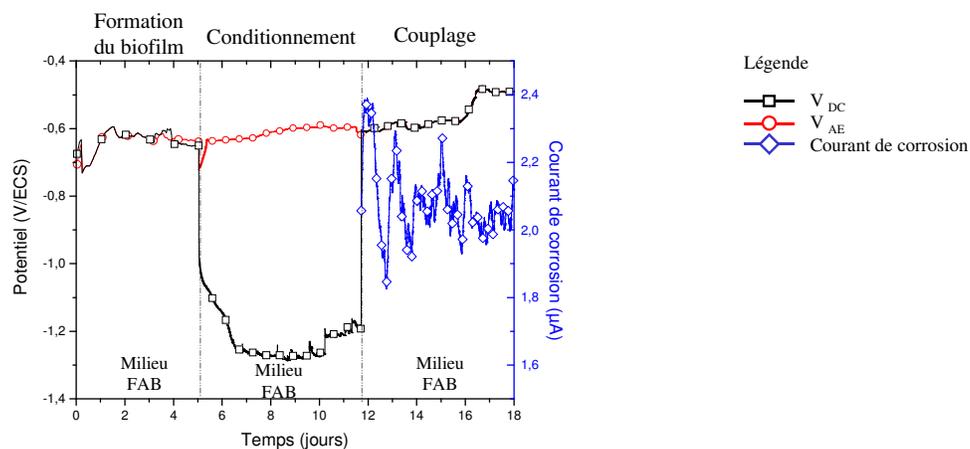


figure 70 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion avec amorçage électrochimique de forte intensité sur un capteur BEC en conditions biotiques

Le potentiel libre des électrodes constitutives du capteur BEC est enregistré et démontre par son augmentation l'établissement du biofilm : celui du disque central passe d'une valeur de  $-674 \text{ mV/ECS}$  à  $-650 \text{ mV/ECS}$ , celui de l'anneau externe de  $-705 \text{ mV/ECS}$  à  $-637 \text{ mV/ECS}$ . Dès le début de la phase de conditionnement, le potentiel du disque central chute à une valeur de  $-1,25 \text{ V/ECS}$  après 2 jours de conditionnement électrochimique. Cette valeur reste stable jusqu'au dixième jour de l'expérience. La valeur du potentiel augmente alors légèrement pour atteindre la valeur de  $-1,19 \text{ V/ECS}$  avant le début de la phase de couplage. Concernant l'anneau externe, les fluctuations de potentiel sont beaucoup plus faibles : l'anneau externe avait une valeur de potentiel de  $-637 \text{ mV/ECS}$  et cette valeur augmente régulièrement jusqu'à  $-600 \text{ mV/ECS}$  en fin de conditionnement. La phase de couplage est alors amorcée : le courant de corrosion résultant est enregistré, tout comme le potentiel libre du couple disque central/anneau externe. Ce dernier conserve la valeur du potentiel de l'anneau externe de  $-600 \text{ mV/ECS}$ . Le courant de corrosion mesuré est très bruité et de nombreuses fluctuations autour d'une valeur moyenne de  $2,1 \mu\text{A}$  ( $0,7 \text{ mm/an}$ ) sont observées au cours du couplage. Une augmentation du potentiel libre du couple disque central/anneau externe est enregistré après 16 jours d'expérience de biocorrosion : la valeur de ce potentiel passe alors de  $-582 \text{ mV/ECS}$

à  $-488$  mV/ECS. Consécutivement, la valeur du courant de corrosion ne change pas mais les fluctuations sont moins prononcées.

Au cours de cette expérience, le potentiel du disque central lors du conditionnement est abaissé à une valeur inférieure à  $-1,2$  V/ECS, ce qui peut occasionner le dépôt de carbonate de calcium sur cette électrode. Cependant, lorsque le couplage est amorcé, le courant de corrosion enregistré est de forte intensité et se maintient au cours du temps. Ce cas se rapproche sensiblement de l'expérience de biocorrosion pour laquelle l'établissement du biofilm et le conditionnement étaient réalisés simultanément : les propriétés de surface de chaque électrode seraient tellement modifiées qu'elles entraîneraient un courant de couplage important. Ce protocole reste alors discutable, d'autant que les valeurs de courant obtenues sont plus importantes que dans le cas d'une corrosion amorcée mécaniquement, cas le plus proche de la réalité.

### 3.B.4 - Pas de conditionnement

La dernière expérience visant à étudier l'influence du conditionnement électrochimique sur le déroulement d'une biocorrosion consiste à ne pas appliquer de conditionnement, en conservant les temps relatifs à chaque étape expérimentale. Le graphique présenté en figure 71 expose les variations des grandeurs électrochimiques au cours du temps.

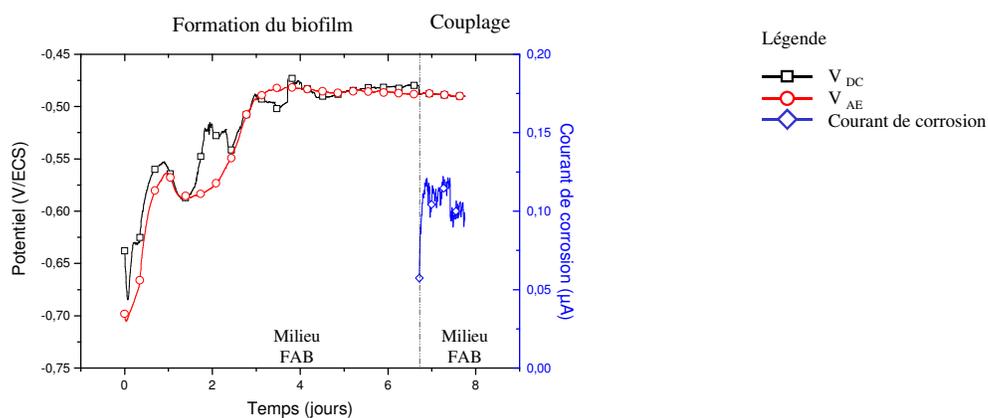


figure 71 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion avec un amorçage électrochimique nulle sur un capteur BEC en conditions biotiques

Des variations de potentiel sont observées pour les deux électrodes considérées, dues à la formation du biofilm. Ainsi, le potentiel libre du disque central a une valeur initiale de  $-638$  mV/ECS ; cette dernière augmente à une valeur de  $-480$  mV/ECS après 7 jours d'expérience. Le potentiel de l'anneau externe suit la même évolution en passant d'une valeur initiale de  $-698$  mV/ECS à une valeur de  $-481$  mV/EC. L'étape de couplage est alors amorcée avec

l'enregistrement du courant de corrosion et le potentiel de corrosion du couple disque central/anneau externe : celui-ci est de  $-487$  mV/ECS, correspondant au potentiel de l'anneau externe à la fin de la formation du biofilm. Le courant enregistré est faible puisque la première valeur obtenue est de  $57$  nA, l'anode étant le disque central. Néanmoins, une augmentation de l'intensité du courant apparaît dans les premières heures du court-circuit entre le disque central et l'anneau externe, alors qu'aucune variation du potentiel libre du couple est enregistrée. La valeur du courant de corrosion est alors de  $0,11$   $\mu$ A (sensiblement  $0$  mm/an) et elle reste stable jusqu'à la fin de l'expérience. Les grandeurs électrochimiques obtenues après 8 jours d'expérience sont de  $-490$  mV/ECS pour le potentiel libre du couple disque central/anneau externe et de  $94$  nA pour l'intensité du courant de corrosion anodique circulant au niveau du disque central.

Cette expérience confirme que le conditionnement électrochimique et plus généralement un amorçage artificiel de biocorrosion est nécessaire à la détection et au suivi du courant de corrosion circulant entre deux électrodes.

### **3.C - Influence de la géométrie du capteur de corrosion**

Différentes géométries de capteur sont étudiées pour la détection et la mesure d'une biocorrosion amorcée artificiellement. Le capteur BEC employé jusqu'à présent dans l'étude est constitué des trois électrodes coplanaires : le disque central, l'anneau intermédiaire et l'anneau externe.

Une géométrie dérivée permet d'obtenir une surface du disque central inférieure à  $3.2$  mm<sup>2</sup>. Les électrodes sont en acier au carbone API 5L, grade 50D et enrobées dans une résine époxy marine. La figure 72 présente le capteur, appelé par la suite capteur secondaire de biocorrosion à électrodes concentriques ou capteur SBEC. La dénomination et les dimensions de chaque électrode sont indiquées dans le tableau 14.

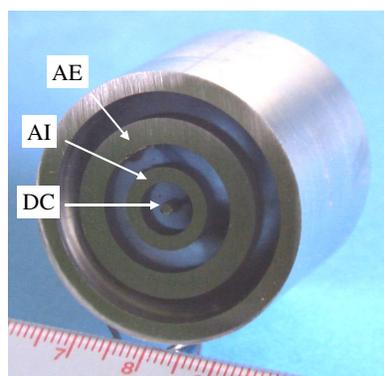


figure 72 : capteur SBEC

tableau 14: caractéristiques géométriques des électrodes constitutives du capteur SBEC

	Diamètre interne (mm)	Diamètre externe (mm)	Surface (mm <sup>2</sup> )
Anneau externe (AE)	18	24	198
Anneau intermédiaire (AI)	5	11	75
Disque central (DC)	-	1	0.78

La seconde géométrie découlant du capteur BEC de type 'crayon' permet de réduire considérablement le volume total du capteur puisque les différentes électrodes (disque central, anneau intermédiaire et anneau externe) restent concentriques mais ne sont plus coplanaires. Ce capteur, appelé capteur-crayon de biocorrosion à électrodes concentriques et noté CBEC, est présenté en figure 73. Les électrodes sont en acier au carbone API 5L, grade 50D. Les dimensions de chaque électrode sont données dans tableau 15. Le capteur CBEC est introduit dans la cellule d'électrochimie de telle sorte que le disque central ait sa surface dans le plan horizontal, face orientée vers le haut.

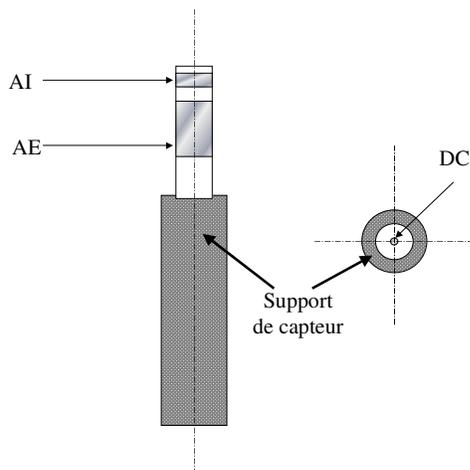


figure 73 : capteur CBEC

tableau 15: caractéristiques géométriques des électrodes constitutives du capteur CBEC

	Diamètre externe (mm)	Longueur (mm)	Surface (mm <sup>2</sup> )
Anneau externe (AE)	8,7	14,5	126
Anneau intermédiaire (AI)	8,7	2	17.4
Disque central (DC)	0,9	-	0.64

Les expériences de biocorrosion sont réalisées dans les conditions similaires à celles développées dans le chapitre 2, avec un amorçage du phénomène par conditionnement électrochimique et une mesure de courant possible après couplage de l'anneau externe et du disque central.

Au cours de ce chapitre, seules les remarques et points importants observés au cours de l'expérience sont indiqués. Un récapitulatif est donné à la fin de chaque description en rappelant les caractères particuliers associés à l'utilisation des différents capteurs.

### 3.C.1 - Utilisation du capteur SBEC

La première expérience permet de rendre compte des résultats de biocorrosion avec utilisation du capteur SBEC. Le biofilm est développé à la surface de ce dernier durant 5 jours puis le conditionnement électrochimique est appliquée par passage d'un courant cathodique de  $0,5\mu\text{A}$ . Cette valeur de courant de conditionnement découle de la densité de courant de  $0,63\mu\text{A}/\text{mm}^2$  qui était préalablement appliquée sur le disque central lorsque ce dernier avait une surface de  $3,2\text{ mm}^2$ . Après 4 jours de conditionnement, la mesure de courant est effectuée : une valeur de  $2,4\mu\text{A}$  ( $0,8\text{ mm}/\text{an}$ ) est obtenue dans les premiers temps mais tend rapidement vers une intensité nulle après seulement 3 heures de couplage. Le fait que la corrosion ne soit pas entretenue par l'activité bactérienne peut venir de la géométrie même du capteur SBEC. En effet, le disque central du capteur SBEC a une surface active 4 fois plus petite que celle du disque central du capteur BEC. La surface de l'électrode activée durant la phase de conditionnement est alors trop petite pour permettre au phénomène localisé de biocorrosion d'être correctement amorcé et par la suite maintenu. Le récapitulatif est donné dans le tableau 16 pour présenter les points importants d'une expérience de biocorrosion avec le capteur SBEC en conditions biotiques.

*tableau 16 : récapitulatif pour une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur SBEC en conditions biotiques*

Temps (jours)	0	5	9	10
Étape expérimentale	Formation du biofilm	Conditionnement	Couplage	
Courant ( $\mu\text{A}$ )	-	Courant de $0,5\mu\text{A}$	Courant de corrosion	
Milieu injecté	FAB			
			$2,4\mu\text{A}$	$0\mu\text{A}$

L'utilisation d'un capteur à électrodes concentriques dont le disque central est de petite surface n'est pas recommandée : la disponibilité en fer au niveau du disque central est peu importante, le nombre de bactéries mis en jeu dans le processus de biocorrosion est par conséquent trop faible pour maintenir une corrosion. Le phénomène localisé de biocorrosion nécessite une surface minimum pour conduire à une corrosion de type uniforme sur une électrode de petite surface.

### 3.C.2 - Utilisation du capteur CBEC

La deuxième expérience est réalisée sur le capteur CBEC. Après développement du biofilm, un courant cathodique de conditionnement d'une intensité de  $0,4 \mu\text{A}$  est injecté sur le disque central durant 5 jours. Cette valeur de courant résulte de la densité de courant de  $0,63 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  qui était préalablement appliquée sur le disque central lorsque ce dernier avait une surface de  $3,2 \text{ mm}^2$ . Durant cette étape de conditionnement électrochimique, les potentiels de chaque électrode sont contrôlés : un pont de sulfure de fer est détecté par la mesure du potentiel de l'anneau intermédiaire qui est identique à celui de l'anneau externe. La phase de couplage est cependant réalisée après l'étape de conditionnement : un premier courant galvanique d'une valeur d'environ  $0,20 \mu\text{A}$  ( $0,1 \text{ mm}/\text{an}$ ) est enregistré. Cette valeur reste stable durant 4 heures, puis décroît jusqu'à quelques dizaines de nA. Après 14 jours d'expérience, le capteur CCB est retiré de la cellule d'électrochimie et une observation optique permet de déceler un développement hétérogène du biofilm à la surface des anneaux externe et intermédiaire. Une schématisation donnée en figure 74 indique la répartition du biofilm sur le capteur CBEC, en tenant compte de la circulation du milieu FAB à travers la cellule d'électrochimie.

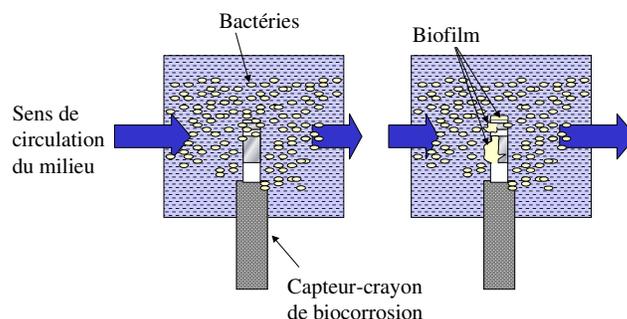


figure 74 : schématisation de la répartition du biofilm sur le capteur CBEC

Les points caractéristiques obtenus au cours de cette expérience de biocorrosion avec utilisation d'un capteur CBEC en conditions biotiques sont récapitulés dans le tableau 17.

tableau 17 : récapitulatif pour une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur CBEC en conditions biotiques

Temps (jours)	0	5	10	14
Étape expérimentale	Formation du biofilm	Conditionnement électrochimique	Courant de corrosion	
Courant ( $\mu\text{A}$ )	-	Courant de $0,4 \mu\text{A}$	Mesure du courant de corrosion	
Milieu injecté	FAB			
			$0,20 \mu\text{A}$	$0,01 \mu\text{A}$

Deux éléments doivent être pris en compte lorsque le capteur CBEC est utilisé pour une expérience en conditions biotiques : la disposition des électrodes les unes par rapport aux autres et le développement du biofilm. Pour le premier point, les électrodes ne sont pas coplanaires : le disque central est dans le plan horizontal et l'anneau externe est dans un plan orthogonal. Il y a donc une rupture de plan qui fait que le disque central n'est pas dans le voisinage immédiat de l'anneau externe, comme cela était le cas pour le capteur BEC utilisé précédemment. Quant au développement du biofilm, il n'est pas homogène du fait que la géométrie de l'anneau externe implique une face directement exposée au flux entrant dans la cellule et une face sous le flux. La conséquence de cette double exposition est une mauvaise répartition du matériel biologique sur l'anneau externe. Si ce capteur venait à être utilisé pour une application industrielle, un changement de protocole serait nécessaire : une prolongation du temps de formation de biofilm permettrait un recouvrement homogène des électrodes par le biofilm, notamment dans le cas de l'anneau externe.

### ***3.D - Réponse en courant de biocorrosion fonction de l'activité bactérienne***

La participation bactérienne dans le processus de biocorrosion a été mise en évidence dans les paragraphes précédents : la comparaison entre des expériences en conditions biotiques et abiotiques démontre que l'activité métabolique d'origine microbiologique participe au maintien du courant de corrosion. Néanmoins, des explications concernant la méthode utilisée pour réaliser ces expériences en conditions abiotiques sont nécessaires. Mis à part la présence ou non de bactéries au niveau du capteur de biocorrosion, des études sont menées pour analyser l'influence de l'activité bactérienne propre sur le courant de biocorrosion : l'ajout d'un bactéricide minéral ou organique ainsi que des variations de concentration en substrat constituent les deux points traités dans les paragraphes suivants.

En premier lieu, les conditions appliquées pour une expérience de biocorrosion en environnement abiotique sont discutées dans ce chapitre.

#### **3.D.1 - Conditions abiotiques : que choisir ?**

Il est nécessaire de rappeler les paramètres qui sont adoptés lorsqu'une expérience en conditions abiotiques est menée en laboratoire : le milieu injecté dans la cellule d'électrochimie est alors le milieu FSB. L'application du protocole expérimental pour l'obtention d'une biocorrosion amorcée artificiellement impose l'injection de ce milieu durant la période correspondant à la formation du biofilm, à l'amorçage artificiel de biocorrosion et à la mesure de courant résultant. Suite à cette dernière étape, le milieu FSB est remplacé par un

milieu EMS après 3 à 4 jours de couplage. Les résultats obtenus lors de l'application de telles conditions mettent en évidence la participation des bactéries dans le processus de biocorrosion pour une expérience réalisée en conditions biotiques. Ce point est largement démontré à la vue des enregistrements de courant de biocorrosion dans le chapitre 2 : les courants de biocorrosion enregistrés en présence de bactéries ont des valeurs 5 à 10 fois plus fortes que ceux enregistrés en conditions abiotiques.

L'attention doit se porter sur la composition du milieu abiotique et ainsi déboucher sur une conclusion : le matériel microbiologique vivant est supprimé dans le cadre d'expérience en conditions abiotiques et seuls subsistent les produits de métabolisme comme le sulfure. Réaliser une expérience abiotique en injectant un milieu EMS durant toute la période expérimentale conclurait comme précédemment que les bactéries activent le processus de corrosion sur le disque central. Mais aucune conclusion ne serait donnée quant à la participation des sulfures qui sont pourtant des ions très agressifs vis-à-vis des aciers au carbone. Cette dernière affirmation indique ainsi la marche à suivre pour réaliser une expérience en conditions abiotiques de façon 'scientifiquement correcte' : supprimer le matériel biologique du milieu tout en gardant le caractère corrodant par la présence des métabolites d'origine microbiologique.

### 3.D.2 - Mise en évidence d'une participation bactérienne pour la biocorrosion

La participation bactérienne au processus de biocorrosion est étudiée par l'ajout d'un biocide dans une cellule d'électrochimie pendant 5 heures à un débit de 50mL/h. Cette méthode peut indiquer dans quelle proportion les bactéries participent au courant de corrosion résultant du couplage galvanique initial entre le disque central et l'anneau externe. Deux expériences sont donc menées sur des capteurs BEC avec un amorçage artificiel de la biocorrosion par conditionnement électrochimique selon le protocole décrit dans le chapitre 2.

#### 3.D.2.a - Injection d'un biocide organique : le glutaraldéhyde

La première expérience considère l'injection d'un biocide organique dans la cellule d'électrochimie après amorçage de la biocorrosion. Après 4 jours de couplage, un milieu EMS avec 2% de glutaraldéhyde de sodium est injecté pendant 5 heures (débit : 50 mL/h). A la suite de cette période, le milieu FAB qui circulait préalablement dans la cellule d'électrochimie est de nouveau injecté. Le graphique représentatif du courant de corrosion enregistré durant cette expérience est présenté en figure 75 ; l'injection et le remplacement du milieu EMS + 2% de glutaraldéhyde y sont indiqués.

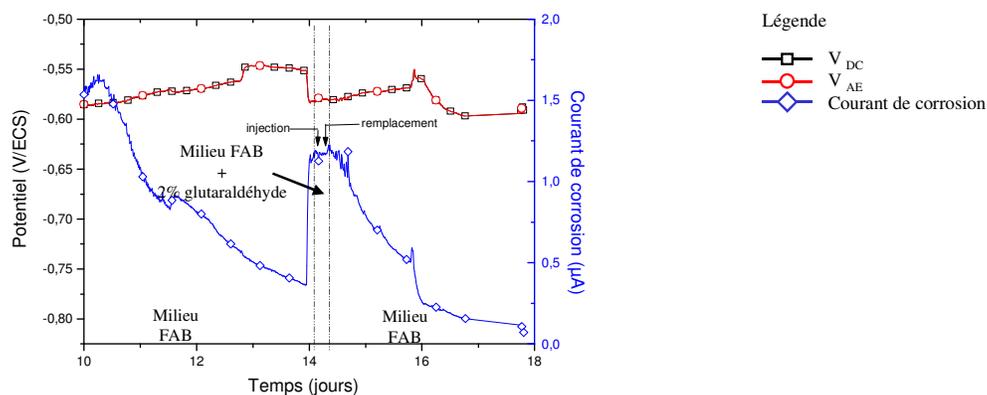


figure 75 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques avec injection de glutaraldéhyde

Après 10 jours d'expérience correspondant à la phase de formation du biofilm et de conditionnement électrochimique, l'étape de couplage est réalisée. Le potentiel libre du couple disque central/anneau externe est de  $-586$  mV/ECS. Un courant de  $1,5$   $\mu$ A ( $0,5$  mm/an) est enregistré dans les premières heures ; cette valeur décroît jusqu'à une valeur de  $0,36$   $\mu$ A ( $0,11$  mm/an) après 4 jours de couplage sur capteur BEC. A la fin de cette période, le potentiel libre du couple est de  $-551$  mV/ECS. Un saut de potentiel du couple disque central/anneau externe est par la suite enregistré, passant de  $-551$  mV/ECS à une valeur de  $-583$  mV/ECS. Parallèlement, le courant de corrosion augmente jusqu'à  $1,1$   $\mu$ A. Le milieu EMS + 2% de glutaraldéhyde est injecté dans la cellule d'électrochimie alors que la valeur du courant de corrosion est stable. Un délai de 5 heures est observée au cours de laquelle aucun changement notable de la valeur du potentiel libre du couple et de la valeur du courant de corrosion n'est observé. Le milieu EMS + 2% de glutaraldéhyde est alors remplacé par le milieu FAB : le courant de corrosion commence à décroître 7 heures après ce changement de milieu. La décroissance est régulière et fait passer la valeur du courant de corrosion de  $1,2$   $\mu$ A à  $0,51$   $\mu$ A (de  $0,4$  mm/an à  $0,2$  mm/an). Un pic discret de courant ( $0,57$   $\mu$ A soit  $0,2$  mm/an) est alors enregistré, suivi d'une nouvelle décroissance sur 2 jours jusqu'à une valeur de  $80$  nA. Cette valeur est la conséquence de l'injection de glutaraldéhyde 4 jours auparavant.

### 3.D.2.b - Injection d'un biocide inorganique : l'hypochlorite de sodium ou eau de Javel

Un biocide minérale, l'hypochlorite de sodium ou eau de Javel est préparé à 2% dans un milieu EMS. Après conditionnement et couplage, un délai de 4 jours est observé avant introduction du biocide dans la cellule électrochimique. Le milieu EMS + 2% d'eau de Javel est alors injecté pendant 5 heures à un débit fixé à  $50$  mL/h. A la suite de cette injection, le

milieu EMS + 2% d'eau de Javel est remplacé par le milieu FAB. Le courant de corrosion enregistré pour cette expérience est représenté en figure 76 ; les temps d'injection et de remplacement du milieu EMS + 2% d'eau de Javel y sont indiqués.

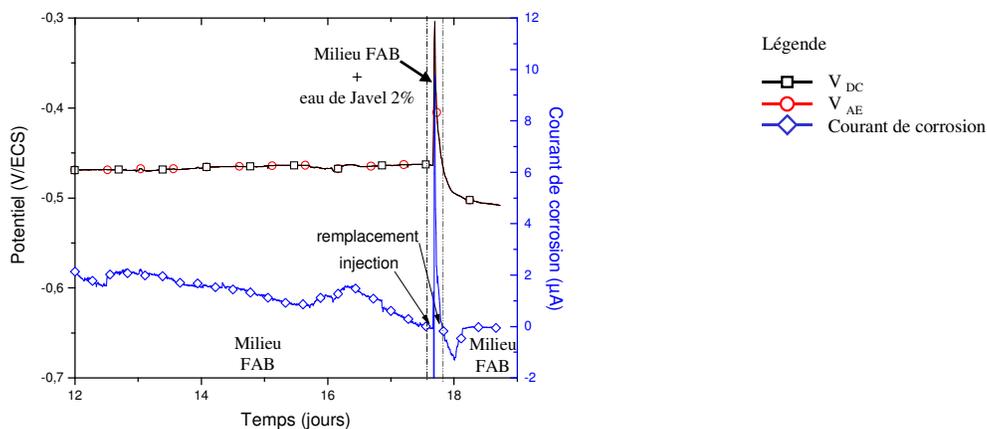


figure 76 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques avec injection d'eau de Javel

Après 12 jours d'expérience, la phase de couplage est amorcée. Les valeurs initiales sont de  $2,1 \mu\text{A}$  ( $0,7 \text{ mm/an}$ ) pour le courant de corrosion et de  $-469 \text{ mV/ECS}$  pour le potentiel libre du couple disque central/anode externe. Le disque central a un comportement anodique. Aucun changement important n'est observé durant les 5 jours suivant le couplage : le courant de corrosion oscille entre des valeurs allant de  $0,83 \mu\text{A}$  et  $1,5 \mu\text{A}$  pour atteindre une valeur de  $0,05 \mu\text{A}$ . Quant au potentiel libre du couple, sa valeur reste stable. Le déroulement de l'expérience impose l'injection d'un milieu EMS + 2% d'eau de Javel dans la cellule d'électrochimie durant 5 heures. Deux pics simultanés de forte intensité sont enregistrés : le courant de corrosion enregistré affiche une valeur de  $9,8 \mu\text{A}$  ( $3,4 \text{ mm/an}$ ) et le potentiel du couple disque central/anode externe une valeur de  $-304 \text{ mV/ECS}$ . Lorsque le milieu EMS + 2% d'eau de Javel est remplacé par le milieu FAB, ces valeurs ne sont plus enregistrées et le courant de corrosion circulant entre le disque central et l'anode externe change de polarité : sa valeur est de  $1,3 \mu\text{A}$ , l'anode étant l'anode externe. En moins de 12 heures, l'intensité du courant de corrosion chute à  $30 \text{ nA}$  et la valeur du potentiel libre du couple disque central/anode externe tend rapidement vers une valeur inférieure à celle obtenue avant injection du biocide.

L'injection d'un biocide, organique ou minéral, diminue le courant de corrosion. La première remarque est que l'inhibition de l'activité bactérienne par le glutaraldéhyde est incontestable : ce produit attaque la paroi cellulaire, détruisant ainsi les bactéries et la conséquence directe est

une diminution du courant de corrosion liée à la baisse d'activité bactérienne. Cette conclusion peut cependant être mise en doute car le glutaraldéhyde est susceptible d'avoir un effet inhibiteur de corrosion, indépendamment de son action sur le matériel biologique. Pour cette raison, l'eau de Javel est utilisée : aucun effet inhibiteur de corrosion des ions chlorures n'a été mis en évidence jusqu'à présent dans la littérature. L'eau de Javel est au contraire susceptible d'augmenter le phénomène de corrosion, ce qui est observé dans les premiers temps d'injection. Cette expérience s'avère donc nécessaire puisqu'elle valide le pouvoir 'inhibiteur microbiologique' du glutaraldéhyde sans tenir compte de la possible inhibition de corrosion de ce produit organique. La conclusion de ce chapitre est que sans bactéries vivantes à la surface du capteur à électrodes concentriques, le phénomène de biocorrosion n'est pas maintenu après un conditionnement électrochimique.

### 3.D.3 - Influence de la concentration en substrat sur le courant de corrosion.

L'injection d'un biocide étant une méthode franche, aucun aspect transitoire ne peut être étudié. La variation de la concentration en substrat (lactate) du milieu circulant dans la cellule d'électrochimie peut apporter des réponses plus nuancées à la participation microbiologique au phénomène de biocorrosion. L'emploi du milieu MLS x g/L autorise ainsi des variations plus fines de l'activité bactérienne par le contrôle de l'apport en nutriment. Les expériences sont réalisées en appliquant sur un capteur BEC un amorçage électrochimique de la biocorrosion définie dans le chapitre 2. Durant les 5 premiers jours de la mesure de courant, le milieu injecté est le milieu FAB ; celui-ci est par la suite remplacé par les milieux MLS 12 g/L et MLS 24 g/L. La figure 77 indique les variations de courant au cours de l'étape de couplage entre le disque central et l'anneau externe, les différents temps où sont effectués les changements de milieu étant signalés par des flèches.

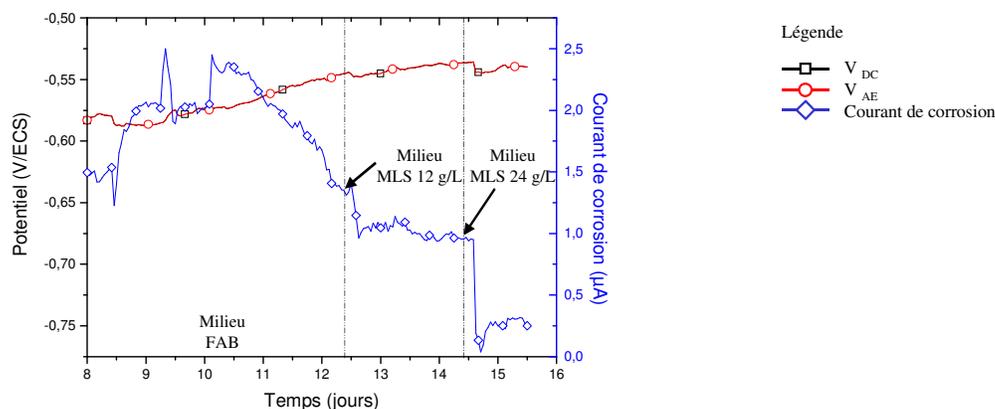


figure 77 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement avec changement de milieux, sur un capteur BEC en conditions biotiques

Dès que la phase de mesure de courant est amorcée, un courant de corrosion d'une intensité initiale de  $1,48 \mu\text{A}$  ( $0,5 \text{ mm/an}$ ) impose un comportement anodique au disque central. Des pics de courant sont enregistrés durant les 4 jours suivants la phase de couplage : les valeurs balayent une plage d'intensité allant de  $1,25 \mu\text{A}$  ( $0,4 \text{ mm/an}$ ) à  $2,49 \mu\text{A}$  ( $0,8 \text{ mm/an}$ ). Parallèlement, le potentiel libre du couple disque central/anneau externe augmente régulièrement, passant de  $-583 \text{ mV/ECS}$  à  $-548 \text{ mV/ECS}$ . Le milieu FAB est alors remplacé par le milieu MLS  $12 \text{ g/L}$ . Une augmentation ponctuelle de la valeur du courant de corrosion est enregistrée puis cette valeur diminue : les valeurs obtenues sont de  $1,39 \mu\text{A}$  ( $0,5 \text{ mm/an}$ ) après 2 heures de circulation du milieu MLS  $12 \text{ g/L}$  et de  $0,96 \mu\text{A}$  ( $0,3 \text{ mm/an}$ ) après 5 heures. Après 2 jours de milieu MLS  $12 \text{ g/L}$ , le milieu MLS  $24 \text{ g/L}$  est injecté au niveau du capteur de biocorrosion : une rapide décroissance de la valeur du courant de corrosion est notée jusqu'à une valeur stable de  $0,26 \mu\text{A}$  ( $0,1 \text{ mm/an}$ ), le disque central conservant son caractère anodique. En considérant le potentiel libre du couple disque central/anneau externe, sa valeur n'augmente que légèrement dès que les milieux MLS sont injectés puisque le potentiel passe d'une valeur de  $-545 \text{ mV/ECS}$  avant injection à  $-540 \text{ mV/ECS}$  en fin d'expérience.

Les variations de courant de corrosion consécutifs aux changements de milieux peuvent s'expliquer par l'adaptation du biofilm à son nouveau milieu environnant : le changement de composition chimique crée alors une instabilité métabolique des bactéries du biofilm. Ainsi, le pic de courant enregistré dans les premières heures du changement de milieu est assimilable à une activité métabolique en pleine augmentation puisque la concentration en substrat est plus importante. Cependant, il faut prendre en compte qu'une augmentation d'activité métabolique génère une augmentation de la concentration en ions sulfures, inhibiteurs de croissance bactérienne bien que précurseurs de corrosion. La traduction directe de ce phénomène est une diminution de la croissance bactérienne et par conséquent, une baisse de la valeur de courant de corrosion.

Cette explication constitue un atout majeur dans la compréhension du mécanisme de biocorrosion : elle permet de conclure une fois de plus à l'influence de l'activité bactérienne sur la valeur du courant de biocorrosion. Elle met également en évidence l'adaptation des bactéries au milieu environnant : un changement dans la composition du milieu perturbe le métabolisme bactérien. Les bactéries s'auto-inhibent et le phénomène de biocorrosion est alors fortement diminué.

### **3.E - Conclusions**

Les expériences précédentes mettent en avant les répercussions d'un changement de protocole sur les valeurs de courant obtenues lors de l'étape de mesure du courant de biocorrosion.

Par application du conditionnement lors de la formation du biofilm sur le capteur BEC, le biofilm se développe davantage sur l'électrode faiblement polarisée. Il s'ensuit que le courant de biocorrosion détecté par la suite doit être interprété davantage comme un courant de couplage galvanique : les propriétés de surface des électrodes sont le résultat du conditionnement électrochimique mais également du développement hétérogène du biofilm.

Le temps d'application et l'intensité du courant lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement peut perturber les équilibres chimiques, électrochimiques et biologiques à la surface du métal (disque central notamment). La destruction du biofilm par dégagement gazeux, la présence de carbonate de calcium se déposant sur le disque central et le temps de conditionnement trop court (les bactéries ne peuvent pas s'adapter aux nouvelles conditions environnementales) peuvent être responsables d'un mauvais fonctionnement du capteur, la mesure du courant de corrosion n'étant pas représentative du processus de biocorrosion.

La géométrie du capteur joue également un rôle essentiel : les électrodes doivent être coplanaires afin de garder une homogénéité relative sur l'ensemble du capteur de biocorrosion. Une autre disposition entraînerait un développement inégal du biofilm sur les différentes surfaces métalliques : un changement dans le protocole opératoire serait alors nécessaire pour l'obtention d'un biofilm homogène. De plus, même si la biocorrosion se définit par un caractère localisé, une petite surface anodique ne peut assurer la disponibilité en ions ferreux, entraînant la diminution de l'activité bactérienne au voisinage direct de la piqûre.

Enfin, par l'injection de biocide, la participation microbiologique à la biocorrosion des aciers au carbone est mise en évidence. Par l'utilisation d'un biocide organique ou minéral, le résultat final est une chute de courant de corrosion jusqu'à une valeur proche de 0  $\mu\text{A}$ . La participation microbiologique est évidente : l'activité bactérienne permet le maintien du courant consécutif à un amorçage de biocorrosion.

Les variations de concentration en nutriments (lactate) influencent le courant de corrosion. Une perturbation dans le cycle métabolique est effective : les bactéries doivent s'adapter à de nouveaux paramètres environnementaux. Le cycle métabolique est alors suffisamment perturbé pour réduire l'activité microbiologique et par conséquent la biocorrosion. Ainsi,

l'apport de nutriments ou le changement des paramètres de culture permettrait de réduire la corrosion, les bactéries étant victimes de leur propre métabolisme.

### **3.F- Application du capteur BEC pour un suivi de biocorrosion en environnement industriel**

Dans le cadre de la mise au point et de l'optimisation du capteur BEC, une application sur site naturel a permis la validation du matériel et du protocole développés. L'ensemble est baptisé 'CABAS' (Corrosion des Aciers par des Bactéries Anaérobies Sulfato-réductrices) et a fait l'objet d'un dépôt de brevet (Monfort-Moros et al., 2000). Un système autonome de contrôle et de mesure a été élaboré par la société Micrel (France) pour piloter les différentes phases expérimentales (formation du biofilm, conditionnement, couplage). Le système est conçu pour fonctionner en immersion.

Un prototype CABAS a été testé sur les infrastructures du port de Brest : la mise en place du matériel s'est faite sur les piliers de quai, le système autonome étant relié au capteur BEC par une connexion étanche (figure 78). Le capteur BEC est positionné de telle sorte que les différentes électrodes sont à 1 mm de la structure métallique (figure 79).



*figure 78 : suivi de biocorrosion par le système CABAS dans le port de Brest, France*



*figure 79 : capteur BEC mis en place sur un pilier de support du port de Brest, France*

Pour le pilotage de cette expérience, une période de 4 semaines a été respectée pour permettre le développement d'un biofilm, les conditions microbiologiques n'étant pas comparables à celles définies en laboratoire (culture bactérienne optimale entre autres). Les consignes de conditionnement et de couplage ont été par la suite intégrées au programme de pilotage en tenant compte des résultats précédents.

---

Après plus que 6 semaines de mesures, les résultats indiquent qu'aucune corrosion induite microbiologiquement n'est détectée. Ce résultat est confirmé par la mesure de l'épaisseur résiduelle des piliers de quai (ultérieurement aux mesures par le système CABAS) qui indique une vitesse de corrosion de l'ordre de 0,05 mm/an. D'autre part, les contrôles microbiologiques réalisés ne révèlent aucun des facteurs (nombre et type bactérien) biologiques pouvant permettre de conforter l'hypothèse d'une biocorrosion. La mise en place du capteur BEC pour le suivi d'une biocorrosion sera prochainement réalisée sur des sites industriels où une corrosion aggravée par la présence de bactéries sulfato-réductrices a été constatée.

Il apparaît que le montage élaboré dans cette première partie est efficace pour détecter une biocorrosion dans un milieu où les phénomènes physico-chimiques et biologiques peuvent interagir.

**PARTIE 2 :**  
**étude fondamentale de la**  
**biocorrosion par utilisation du**  
**capteur à électrodes concentriques**

## CHAPITRE 4 : CARTOGRAPHIE DE DENSITE DE COURANT

Bien que la caractérisation des événements électrochimiques locaux sur des surfaces métalliques brutes ait été largement étudiée (Annergren et al., 1981 ; Isaacs, 1987 ; Bayet et al., 1997 ; Zhao et al., 1998), l'observation de ces mêmes événements sur des alliages recouverts d'un film a été beaucoup moins étudiée (Wittman et al., 1995 ; Zou et al., 1997).

La technique de balayage d'électrode à référence (SRET pour Scanning Reference Electrode Technique) a été utilisée pour localiser l'apparition de sites de corrosion localisée dans le cas de corrosion intergranulaire par piqûre et de rupture par corrosion sous contrainte (Issacs et al., 1981 ; Issacs, 1988a, Bates et al., 1989 ; Rosenfeld et al., 1967). La technique de balayage par électrode vibrante (SVET pour Scanning Vibrating Electrode Technique) est plus sensible (Issacs, 1987 et 1988b, Jaffe et al., 1974) que la technique SRET dans la détection de courant direct et a été appliquée avec succès dans la détection de défauts dans les revêtements organiques et inorganiques. L'application d'une méthode de balayage par sonde Kelvin à la corrosion a été récemment développée et démontrée par Stratmann et al. (1990 et 1992).

La Spectroscopie par Impédance Electrochimique a été utilisée pour étudier la dégradation de métaux revêtus exposés à de nombreux environnements (Amirudin et al., 1995). Cependant, l'interprétation des données est généralement difficile par la complexité des systèmes étudiés et par le fait que les données d'impédance sont relatives à un phénomène généralisé alors que la dégradation se développe souvent sous une forme localisée. La contribution des réactions de corrosion au spectre d'impédance global est difficilement discernable. Récemment, quelques études sur la caractérisation des défauts soit provoqués par l'homme soit d'origine naturelle ont été publiées, et ce à une échelle semi-macroscopique (Mierisch et al., 1998). L'utilisation des méthodes d'impédance électrochimique locale a ainsi mis en évidence une identification et un suivi des processus de rupture locale de films protecteurs sur des alliages métalliques.

Plusieurs tentatives pour développer une technique de balayage d'impédance sont rapportées dans la littérature. Une technique utilise une géométrie de cellule à couche mince. La taille de la sonde était suffisamment large et limitait la résolution spatiale et tout transport de masse prenant place (Issacs et al., 1980).

Une nouvelle méthode de mesure de spectre d'impédance locale a été rapportée par Lillard et al. (1992) et récemment étudiée par Bayet et al. (1998 et 1999). Dans cette méthode, la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (LEIS pour Local Electrochemical

Impedance Spectroscopy) est déduite des courants alternatifs locaux. La densité de courant alternatif était déterminée à partir des gradients de potentiel au-dessus d'une surface en utilisant un capteur réalisé à cet effet. Le capteur était composé de deux électrodes de platine montées dans des capillaires de verre. La différence de potentiel associée à la circulation de courant alternatif dans la solution était mesurée entre les deux électrodes, et la densité de courant local,  $i_{\text{local}}$ , était calculée à partir de l'équation 10 :

$$i_{\text{local}} = \Delta\Phi \frac{\kappa}{d} \quad \text{équation 10}$$

où  $\Delta\phi$  est la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes séparée d'une distance  $d$ , et  $\kappa$  est la conductivité de l'électrolyte. L'impédance locale  $Z_{\text{local}}$  est alors donnée par l'équation 11 :

$$Z_{\text{local}} = \frac{V_{\text{appliqué}}}{i_{\text{local}}} \quad \text{équation 11}$$

où  $V_{\text{appliqué}}$  est la tension de perturbation appliquée. L'un des principaux revers de cette technique est la taille du capteur et la limitation dans la résolution spatiale.

Divers matériaux d'électrodes ont été utilisés lors de la réalisation des capteurs, incluant notamment les fils de platines enrobés dans des capillaires de verre, des fils d'argent recouverts de PTFE (polytétrafluoroéthylène ou Téflon) ou encore des fils d'alliage platine/iridium recouverts d'un film de polymère.

Cependant, une meilleure compréhension de l'origine des défauts et des caractéristiques de croissance de la corrosion demande davantage d'information, à un niveau microscopique : aussi bien la répartition des zones électrochimiques que la microstructure du biofilm doivent faire l'objet d'une plus ample recherche. C'est pour cela qu'un capteur électrochimique d'investigation locale qui peut systématiquement détecter, localiser et caractériser les défauts engendrés par un processus de biocorrosion permet une analyse plus détaillée des facteurs contrôlant l'amorçage et le maintien de la biocorrosion. La technique de cartographie par micro-électrodes participera ainsi à la compréhension de la biocorrosion des aciers au carbone en présence de bactéries sulfato-réductrices, en considérant comme paramètre majeur le courant local au niveau des zones de piqûre de corrosion.

#### **4.A - Introduction aux mesures de cartographies sur coupon métallique unique**

Dans le cadre d'une meilleure compréhension du phénomène de biocorrosion, une nouvelle technique électrochimique est développée en collaboration entre l'IFREMER et le Laboratoire de Physique des Liquides et d'Electrochimie pour étudier l'aspect local du phénomène. Un

rappel concernant les conditions expérimentales est nécessaire : le travail suivant doit prendre en compte l'environnement expérimental dans lequel l'application finale de la technique doit être faite. Cet environnement est défini comme étant un milieu aqueux anaérobie, avec une concentration en NaCl de 3%.

La technique décrite a pour objectif d'établir une cartographie de densité de courant sur une surface métallique, siège d'une biocorrosion. Il est alors possible de définir les parties jouant un rôle anodique, celles jouant un rôle cathodique et ce par l'intermédiaire d'une sonde de mesure constituée de deux micro-électrodes.

Le paragraphe qui suit cette introduction traite de la mise au point de la technique de cartographie de densité de courant. Les résultats sont alors exposés : le phénomène de biocorrosion amorcée mécaniquement sur un coupon métallique est analysé par tracé de cartographies successives tout au long de l'expérience. La méthodologie appliquée permet un développement et un suivi de biocorrosion amorcée sur un coupon métallique de grande surface (2x3 cm). Ce type de coupon permet de se rapprocher du cas typique observé sur site industriel.

#### ***4.B - Descriptif de la méthode***

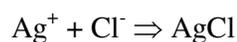
Le principe retenu pour réaliser une cartographie est de mesurer la différence de potentiel entre deux micro-électrodes bloquantes et cela le plus près possible d'une surface électriquement active. Cette différence correspond à la chute ohmique au sein de la solution proche de la surface métallique sur laquelle se produit une corrosion. La chute ohmique provient des lignes de courant et des surfaces équipotentielles s'établissant entre deux surfaces de comportement électrochimique opposé. Un dispositif expérimental développé conjointement entre l'IFREMER et le Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie permet de telles mesures : une sonde constituée de deux micro-électrodes est placée dans un montage comprenant une cellule d'électrochimie montée sur une table X-Y-Z. Les premières bases étant données, les explications développées considèrent dans un premier temps la sonde de mesure qui permet d'établir une cartographie de densité de courant, puis les descriptions prennent en compte le montage dans sa globalité.

##### **4.B.1 - La sonde de mesure à micro-électrodes : la sonde MME**

Suivant une technique développée au Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie par M. Michel KEDDAM, des sondes MME ont été fabriquées pour permettre l'obtention de cartographie de densité de courant sur une surface métallique siège d'une biocorrosion.

Deux fils métalliques gainés sont soudés de part et d'autre d'une plaque dont les faces de cuivre sont isolées l'une de l'autre (circuit imprimé bi-face). Cet ensemble est ensuite placé à l'intérieur d'un tube en plastique dont l'une des extrémités est fermée par un cône en plastique. Ce cône est percé en son centre pour permettre le passage des deux fils métalliques. Un vernis est appliqué sur la pointe et la base du cône : la sonde est ainsi rendue étanche. Le montage final est présenté en figures 80 et 81. Les micro-électrodes sont placées sur une droite parallèle à l'axe de la sonde et séparées d'une distance d'environ 0,4 mm.

Le choix du métal a conduit à l'utilisation de fil d'argent d'un diamètre de 160  $\mu\text{m}$  isolé par un vernis de polyuréthane. En effet, travaillant dans un milieu riche en ions chlorure  $\text{Cl}^-$ , l'argent est un métal intéressant puisque ses ions précipitent pour constituer un film de chlorure d'argent très insoluble selon la réaction :



Le fil chloruré constitue une électrode de référence  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  dont le potentiel est fixé par l'activité des ions  $\text{Cl}^-$  en solution selon la loi de Nernst. Cela évite toute dérive de potentiel de contact fil/solution lorsqu'une expérience de cartographie est en cours de réalisation. Il faut donc avant chaque expérience préparer les micro-électrodes afin de leur assurer cette stabilité chimique et électrique. Cette préparation consiste à plonger la sonde MME dans une solution à 3% de  $\text{NaCl}$  pour former un film d' $\text{AgCl}$  selon la réaction  $\text{Ag} + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{AgCl} + e^-$  en polarisant anodiquement les micro-électrodes l'une après l'autre. Alors, le courant passant à travers la section de fil d'argent diminue suite à la croissance du dépôt d' $\text{AgCl}$  au cours du temps. Lorsque la valeur du courant est pratiquement nulle, cela signifie que le dépôt d' $\text{AgCl}$  est suffisamment dense, ce qui confère une stabilité électrochimique aux micro-électrodes sur plusieurs jours.



figure 80 : sonde MME à fils d'argent

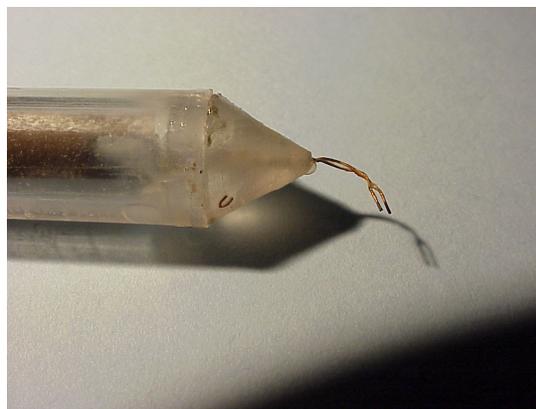


figure 81 : détail d'une sonde MME

Une seconde sonde MME est réalisée avec un fil de platine. L'inertie chimique du platine autorise son emploi : des fils de 160  $\mu\text{m}$  de diamètre sont utilisés pour un montage identique de la sonde MME en argent. Aucun conditionnement des fils n'est nécessaire et la sonde peut être directement mise en place dans le montage de cartographie.

La connexion électrique entre la sonde MME et les dispositifs électroniques est réalisée par une embase BNC femelle double. Chaque broche soudable est mise en contact avec l'une des deux surfaces de la plaque de circuit imprimé et se trouve ainsi connectée à une seule des deux micro-électrodes.

Il est alors possible de mesurer une différence de potentiel entre les deux micro-électrodes, correspondant à la chute ohmique au sein de la solution. Cette différence de potentiel entre dans la chaîne de mesure décrite ci-dessous.

#### 4.B.2 - Montage expérimental de cartographie de densité de courant

Le montage expérimental mis en place et présenté en figure 82 comprend :

- une table X-Y-Z (MM4005, Newport) constituée de trois moteurs pas à pas orientés selon les trois axes orthogonaux,
- une cellule électrochimique à double paroi,
- un système d'acquisition d'images par caméra vidéo (KPC 550, Hitachi).



figure 82 : montage expérimental pour la réalisation de cartographies de densité de courant

La table X-Y-Z déplace la cellule de biocorrosion dans le plan horizontal suivant deux axes perpendiculaires et le troisième moteur pas à pas abaisse ou relève verticalement la sonde MME. Si le déplacement de la cellule d'électrochimie dans le plan horizontal est logique, il faut préciser le rôle du troisième moteur pas à pas selon l'axe Z. Ce dernier est intégré au

montage pour éviter l'arrachement du biofilm par la sonde MME lors de son déplacement. En effet, une cartographie implique le déplacement dans un plan horizontal de la sonde de mesure. Si la sonde de mesure reste à une hauteur constante par rapport à la surface, le biofilm est arraché : les mesures ne sont plus représentatives d'un phénomène de biocorrosion car les dégâts occasionnés à la surface du biofilm peuvent conduire à la création de cellules galvaniques.

Le cycle de mesure se fait ainsi en quatre étapes (figure 83) :

1. la mesure de la différence de potentiel est effectuée,
2. la sonde MME est relevée,
3. la cellule d'électrochimie est déplacée dans le plan horizontal,
4. la sonde MME est abaissée.

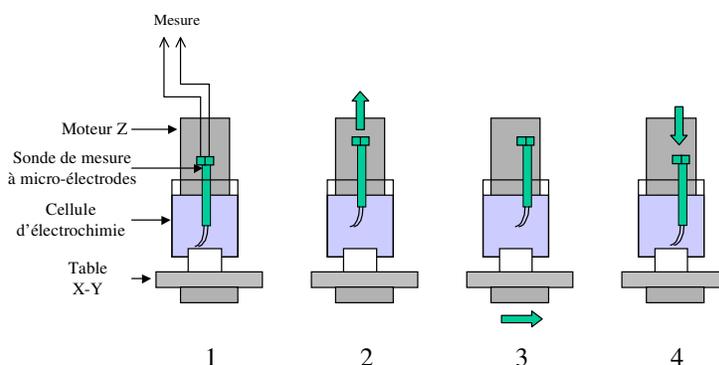


figure 83 : cycle de mesure avec déplacements de la sonde MME et de la cellule d'électrochimie

Ce cycle de mesure se répète jusqu'à l'obtention de la cartographie complète. Les déplacements pilotés par les différents moteurs sont contrôlés par ordinateur. L'utilisation de l'application 'CABAS-cartographie' (développée par B. FOREST, IFREMER) permet de définir les paramètres de la cartographie, à savoir :

- les limites inférieures et supérieures en millimètre selon les axes X et Y dans le plan horizontal ainsi que le pas de déplacement en millimètre,
- la hauteur en millimètre du saut de la sonde selon l'axe Z,
- le temps d'acquisition de la mesure exprimé en seconde.

Le trajet effectué lors d'une cartographie est constitué de balayages à Y constant. Une représentation (figure 84) schématise l'ensemble des déplacements relatifs de la sonde au cours d'une acquisition.

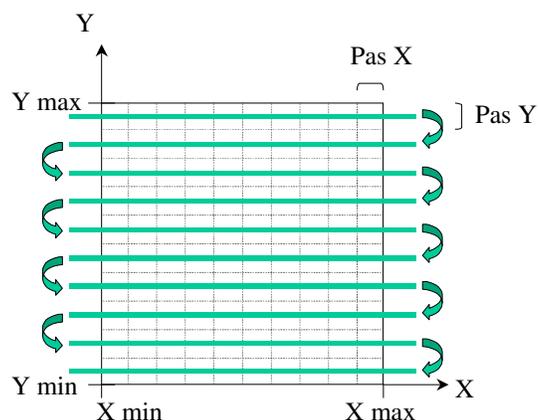


figure 84 : schématisation du déplacement relatif dans le plan X-Y de la sonde MME

La cellule de biocorrosion (figure 85) est réalisée en Plexiglas<sup>®</sup>. Elle peut accueillir une électrode à géométrie cylindrique de type capteur BEC et permet la circulation de différents fluides (eau, gaz). Une double paroi est prévue pour la circulation d'un fluide de régulation de température. Une entrée et une sortie sont aménagées pour la circulation d'un liquide dans l'enceinte principale ainsi qu'une entrée et une sortie situées sur le couvercle de la cellule pour la circulation d'un gaz dans le ciel de la cellule d'électrochimie. L'étanchéité aux liquides et gaz est réalisée grâce à des joints toriques. Un joint tubulaire souple est fixé entre la cellule d'électrochimie et son couvercle pour conserver le caractère anaérobie à l'ensemble ; il autorise également le déplacement de la sonde MME par rapport à l'électrode de travail fixe sur laquelle la biocorrosion est amorcée.



figure 85 : cellule de biocorrosion montée sur table X-Y-Z

Le dernier élément du montage expérimental est le système d'acquisition d'images par caméra vidéo (figure 86). Il permet de positionner en début d'expérience la sonde MME le plus proche possible de l'électrode de travail. La hauteur de la sonde est réglée en considérant l'image par réflexion de la micro-électrode la plus proche du métal : il faut éviter que l'image de la micro-électrode soit dans son prolongement direct, ce qui signifierait qu'elle est en contact avec le métal. Par la suite, la distance de la sonde MME par rapport à l'électrode de travail est conservée pour toute la durée de l'expérience.

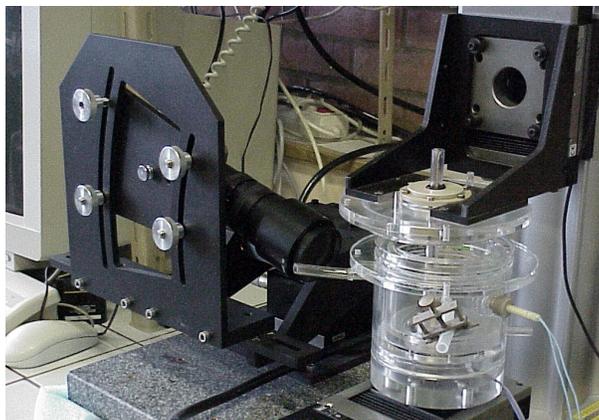


figure 86 : caméra vidéo et cellule de biocorrosion

Pour compléter la description du montage expérimental, il ne reste qu'à décrire la chaîne de mesure de la différence de chute ohmique entre les deux micro-électrodes. Cette mesure est collectée vers un ordinateur par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition. Un traitement consécutif par l'application 'CABAS-cartographie' permet d'obtenir la cartographie de la valeur relative des courants à la surface de l'électrode métallique.

La sonde MME est connectée à un amplificateur différentiel (AM 502, Tektronix) par la prise BNC ; chacune des deux micro-électrodes est reliée à une entrée de l'amplificateur différentiel et le signal sortant de l'amplificateur différentiel est proportionnel à la chute ohmique entre les deux micro-électrodes. Le schéma de principe d'une telle mesure est donné en figure 87 pour lequel la micro-électrode supérieure est connectée à la borne positive  $E^+$  de l'amplificateur différentiel et la micro-électrode inférieure à la borne négative  $E^-$  : le signal recueilli à la sortie du AM 502 est négatif si la surface métallique balayée est anodique.

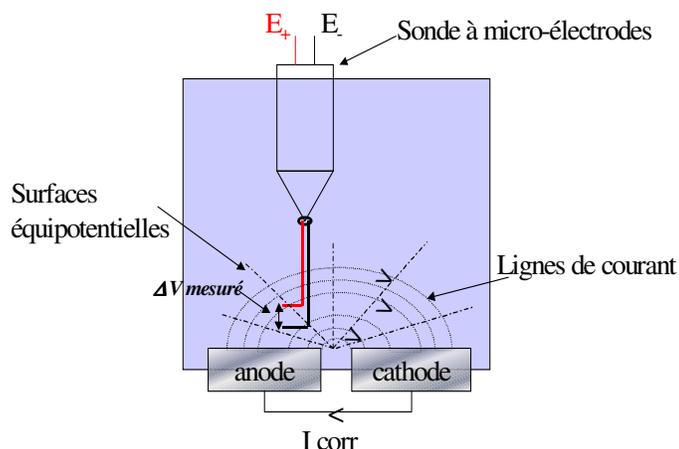


figure 87 : schéma de principe de la mesure de la chute ohmique

Ce signal est alors injecté dans un filtre (VBF8, Kemo) ; le signal de sortie du filtre est à la fois visualisé sur un oscilloscope et envoyé à la carte d'acquisition propre de l'ordinateur. L'oscilloscope permet un contrôle visuel du signal électrique et la carte d'acquisition permet de numériser les données qui sont finalement traitées par l'application associée (figure 88).

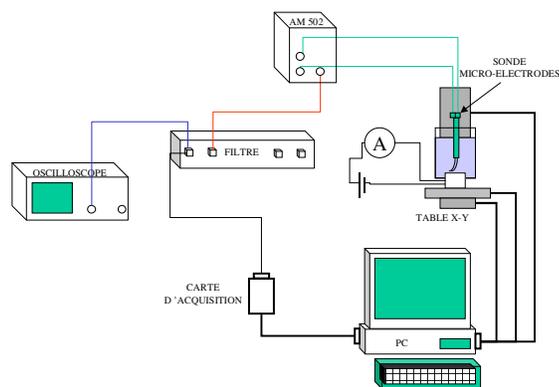


figure 88 : montage électrique d'acquisition pour cartographie de densité de courant

En partant de la relation générale définissant la différence de potentiel comme égale au produit de la résistance par le courant, il est possible de déterminer par la mesure de la chute ohmique la densité  $j$  de courant anodique ou cathodique (en  $A/cm^2$ ) circulant au niveau d'une électrode métallique par l'équation 12 :

$$j = \frac{\Delta\Phi}{\rho \cdot d}$$

équation 12

où  $\Delta\Phi$  est la différence de potentiel entre les deux micro-électrodes ou chute ohmique en volt,  $\rho$  la résistivité de l'électrolyte en  $\Omega.cm$  ( $\rho=1/\kappa$ ) et  $d$  la distance entre les deux micro-électrodes en cm.

#### **4.C - Résultats de mise au point**

Pour mener à bien l'étude de la biocorrosion par cartographie, les paramètres sont étudiés pour optimiser les expériences et leurs résultats. Pour calibrer la sonde MME, une corrosion est simulée à la surface du capteur BEC défini dans le chapitre 2. Lors de cette simulation, certains paramètres expérimentaux sont fixés par rapport au cas de biocorrosion tel que traité dans le chapitre 2. Il est ainsi défini pour l'ensemble de la mise au point que :

- la solution expérimentale est une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl 3% dont la résistivité est de 24  $\Omega.cm$ ,
- l'électrode de travail est le disque central d'une surface de 3,14 mm<sup>2</sup>, la contre-électrode est l'anneau externe d'une surface de 326 mm<sup>2</sup>,
- la surface de balayage de la sonde de mesure à micro-électrode est de 1x1 cm, avec Pas X = pas Y = 0,5 mm,
- le temps d'acquisition de la mesure est fixé à 0,01 seconde,
- le gain de l'amplificateur différentiel est fixé à 1000.

Les mesures enregistrées au niveau de l'ordinateur sont données en volts. Il faut donc tenir compte du gain de l'amplificateur lors de la conversion de la chute ohmique en densité de courant exprimé en  $\mu A/mm^2$  pour une étude quantitative. La relation permettant une telle conversion est donnée par l'équation 13 :

$$j = 10^4 \cdot \frac{\Delta\Phi}{G \cdot \rho \cdot d} \quad \text{équation 13}$$

où  $G$  est le gain de l'amplificateur différentiel adimensionnel.

Une étude qualitative va être réalisée dans un premier temps : la polarité du signal enregistré au voisinage d'une zone anodique, le caractère anaérobie de la solution et le choix du métal constitutif des micro-électrodes seront abordés. Une étude quantitative sera ensuite effectuée pour corréler la valeur de courant globale obtenu par la sonde MME à celle du courant imposé sur le disque central.

#### 4.C.1 - Etude qualitative des mesures lors d'une cartographie par sonde à micro-électrodes.

##### 4.C.1.a - Polarité du signal de densité de courant en sortie de chaîne de mesure

Les conditions expérimentales imposent un courant anodique de  $5 \mu\text{A}$  sur le disque central dans un premier temps, puis un courant cathodique de même intensité. Les résultats sont présentés en figure 89 pour la polarisation anodique et en figure 90 pour la polarisation cathodique.

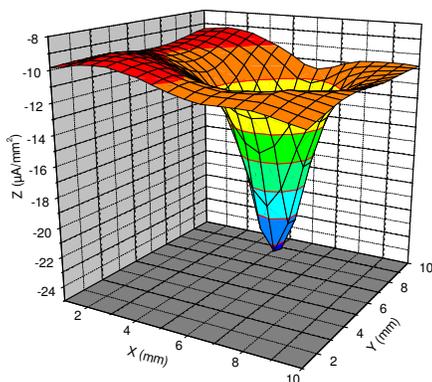


figure 89 : cartographie pour une polarisation anodique de  $5 \mu\text{A}$  du disque central

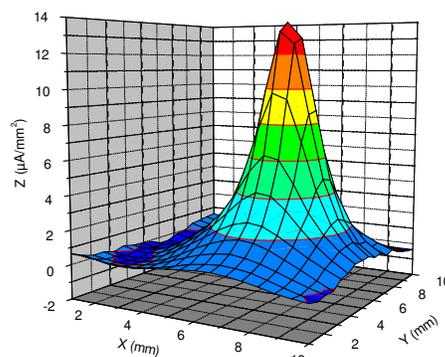


figure 90 : cartographie pour une polarisation cathodique de  $5 \mu\text{A}$  du disque central

Lorsque la sonde est au-dessus d'une zone anodique, le signal enregistré est inférieur à celui détecté sur une surface de référence électriquement neutre (résine époxy). En revanche, lorsque la sonde est positionnée au-dessus d'une zone cathodique, le signal enregistré est supérieur à celui obtenu sur une surface électriquement neutre (résine époxy). Les résultats confirment le raisonnement tenu dans le paragraphe précédent et seront désormais traités de sorte à présenter des profils positifs pour indiquer une zone à caractère anodique et des profils négatifs pour une zone à caractère cathodique.

##### 4.C.1.b - Milieu anaérobie ou aérobie, choix du métal pour une sonde MME

Le caractère anaérobie de la solution dans laquelle sont réalisées les expériences de biocorrosion est à présent considéré. Ce point se serait révélé important si les micro-électrodes avaient été réalisées en platine. En effet, lors d'une expérience réalisée en milieu aérobie et du fait de la polarisation des deux surfaces métalliques, un gradient de concentration en oxygène se crée : les micro-électrodes en platine mesureraient alors une différence de potentiel comportant une composante redox liée au gradient d'oxygène qui ne serait plus assimilable à la seule chute ohmique. Deux expériences ont été conduites en considérant les conditions expérimentales suivantes : le disque central polarisé anodiquement

par un courant de  $5 \mu\text{A}$  et un milieu salin à 3% de NaCl dégazé ou non par barbotage d'azote. Les résultats sont présentés en figures 91 et 92 pour des micro-électrodes de platine, en figures 93 et 94 pour des micro-électrodes d'argent avec dépôt de chlorure d'argent.

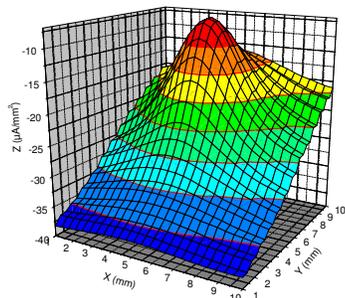


figure 91 : cartographie avec micro-électrodes de platine pour une polarisation anodique de  $5 \mu\text{A}$  du disque central en milieu aérobie

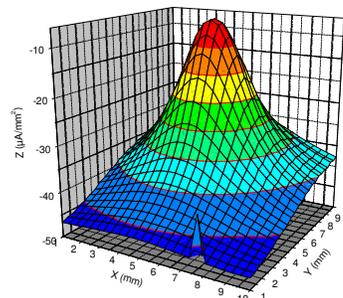


figure 92 : cartographie avec micro-électrodes de platine pour une polarisation anodique de  $5 \mu\text{A}$  du disque central en milieu anaérobie

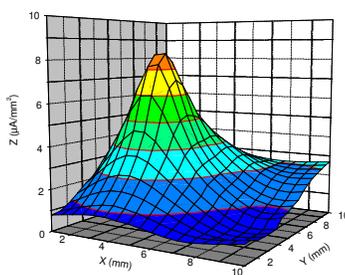


figure 93 : cartographie avec micro-électrodes d'argent pour une polarisation anodique de  $5 \mu\text{A}$  du disque central en milieu aérobie

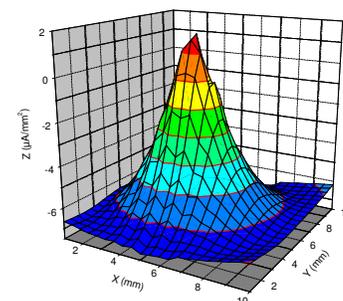


figure 94 : cartographie avec micro-électrodes d'argent pour une polarisation anodique de  $5 \mu\text{A}$  du disque central en milieu anaérobie

Les cartographies obtenues ne donnent pas de résultats identiques lorsque les micro-électrodes de platine sont utilisées. Une dérive de mesure est observée sur ces profils. En revanche, elles mettent en avant un profil qualitativement identique en conditions aérobie ou anaérobie avec des micro-électrodes en argent et sans qu'aucune dérive de mesure ne soit détectée.

Une cartographie qualitative apparaît réalisable sur un site où se développe une biocorrosion en conditions anaérobies. Dorénavant, la sonde de mesure utilisée est celle constituée de micro-électrodes en argent conditionnées par dépôt de AgCl. Bien que travaillant en conditions anaérobies, les processus mis en jeu lors de la biocorrosion peuvent créer des gradients de potentiel d'oxydo-réduction, c'est pour cette raison que l'électrode Ag/AgCl est conservée.

## 4.C.2 - Etude quantitative des mesures lors d'une cartographie par sonde MME

### 4.C.2.a - Stabilité de réponse d'une sonde MME à Ag/AgCl

Une série d'expériences est réalisée en imposant une intensité de courant anodique de  $40 \mu\text{A}$  sur le disque central. Les cartographies sont effectuées à 2 heures d'intervalle et pour chaque nouvelle expérience, le capteur BEC est poli, la solution saline est remplacée. Aucun nouveau conditionnement par dépôt de AgCl n'est effectué sur les micro-électrodes. Les résultats sont présentés en figures 95, 96 et 97.

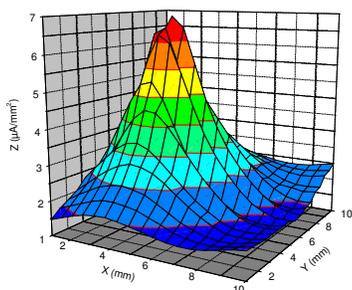


figure 95 : cartographie au temps  $t=0$  heure

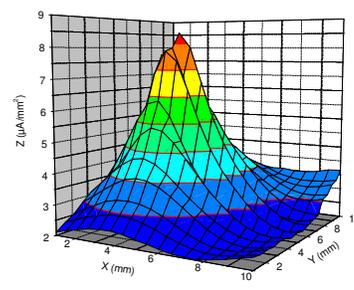


figure 96 : cartographie au temps  $t=2$  heures

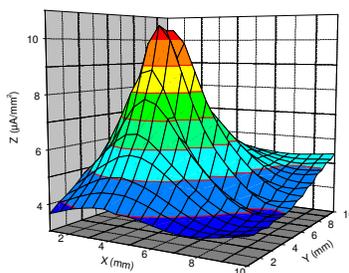


figure 97 : cartographie au temps  $t=4$  heures

Une parfaite cohérence et une bonne stabilité de réponse sont obtenues lorsque plusieurs cartographies sont effectuées les unes à la suite des autres. Cependant, les figures présentées ne semblent pas identiques : la valeur initiale de densité de courant en position (0,0) lorsque la sonde de mesure est positionnée sur une zone électriquement neutre n'est pas identique d'une cartographie à une autre. Cela amène à considérer un niveau de base qu'il faut soustraire à l'ensemble des mesures obtenues.

### 4.C.2.b - Influence du niveau de base sur les mesures de densité de courant

Le niveau de base est étudié pour établir la relation entre l'intensité du courant imposé sur le disque central et la valeur de la densité de courant enregistrée par la sonde MME. Les

expériences seront réalisées en polarisant un disque central par un courant anodique. L'intensité du courant de polarisation est fixée à des valeurs comprises entre  $2 \mu\text{A}$  et  $8 \mu\text{A}$ , les figures suivantes (figures 98 à 101) correspondant aux cartographies brutes de densité de courant.

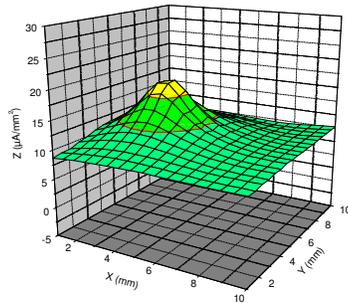


figure 98 : polarisation de  $2 \mu\text{A}$

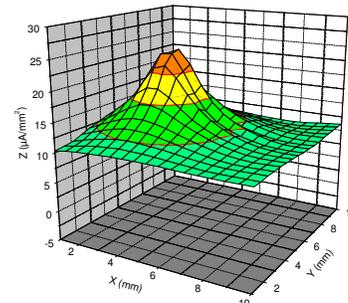


figure 99 : polarisation de  $4 \mu\text{A}$

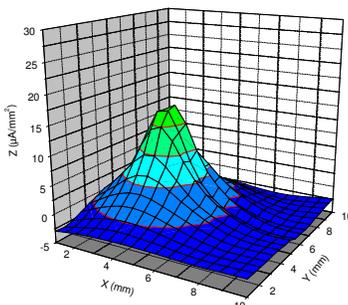


figure 100 : polarisation de  $6 \mu\text{A}$

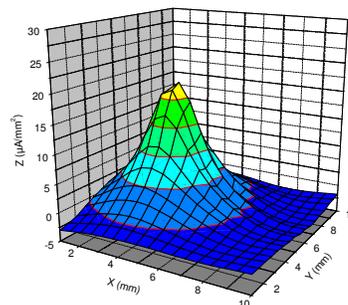


figure 101 : polarisation de  $8 \mu\text{A}$

En première approximation, le signal de densité de courant maximal enregistré augmente lorsque le courant de polarisation appliqué augmente sur le disque central. Une intégration directe du profil obtenu (équation 14) permet de calculer le courant global  $I$  (en  $\mu\text{A}$ ) détecté par la sonde MME :

$$I = \int_{X_{\min}}^{X_{\max}} \int_{Y_{\min}}^{Y_{\max}} j(X, Y) dX dY \quad \text{équation 14}$$

où  $j(X, Y)$  est la densité de courant au point  $(X, Y)$  exprimé en  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ ,  $dX$  et  $dY$  en mm.

La figure 102 indique qu'aucune corrélation ne peut être faite entre le courant global déduit de l'intégration des cartographies et la valeur du courant de polarisation appliqué sur le disque central. Le niveau de base est la cause de ce problème, tout comme il l'était dans le paragraphe précédent.

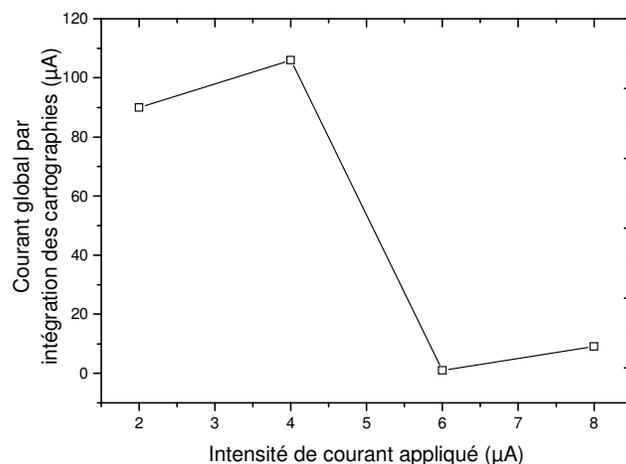


figure 102 : courant global par intégration des cartographies fonction du courant de polarisation

En effet, le signal différentiel enregistré au niveau d'une surface électriquement neutre n'est pas nul : ceci provient du réglage du niveau continu de l'amplificateur différentiel. Par traitement mathématique, il suffit de retrancher la valeur du signal lorsque la sonde MME est sur une surface électriquement neutre à l'ensemble des mesures de cartographies.

Les figures 103 à 106 correspondent respectivement aux figures 98 à 101 après traitement mathématique. La corrélation entre l'intensité de courant de polarisation et le courant global déduit de l'intégration des cartographies (figure 107) peut être utilisée par la suite comme courbe de calibration pour quantifier un courant de biocorrosion amorcée artificiellement à la surface d'un coupon métallique.

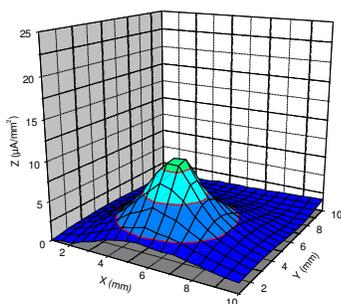


figure 103 : cartographie après traitement mathématique pour une polarisation de 2 µA

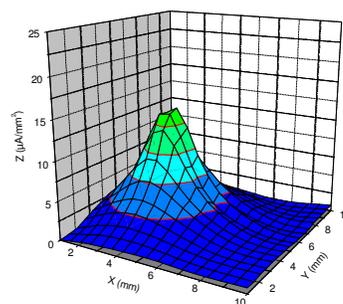


figure 104 : cartographie après traitement mathématique pour une polarisation de 4 µA

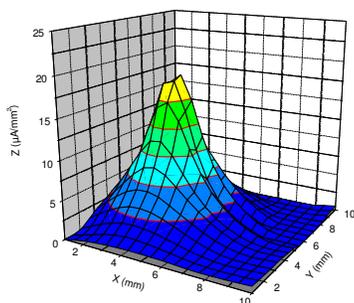


figure 105 : cartographie après traitement mathématique pour une polarisation de  $6 \mu\text{A}$

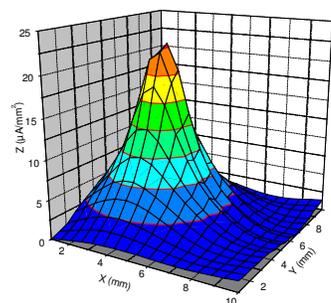


figure 106 : cartographie après traitement mathématique pour une polarisation de  $8 \mu\text{A}$

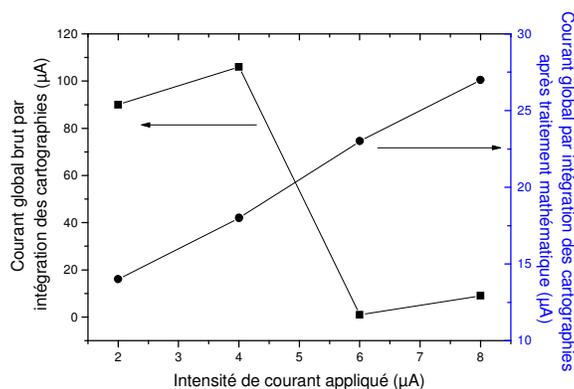


figure 107 : valeur brute et après traitement mathématique du courant global fonction du courant de polarisation

#### 4.D - Cartographies pour un amorçage mécanique de biocorrosion sur un coupon métallique

Le dispositif de cartographie étant maintenant étalonné, il est intéressant de l'appliquer à un cas réel de biocorrosion. Etant donné le caractère localisé d'une telle corrosion, l'étude est réalisée sur un coupon métallique unique d'acier au carbone.

##### 4.D.1 - Conditions expérimentales

L'électrode de travail sur laquelle est menée l'expérience de cartographie est composée d'un coupon unique d'acier au carbone dont les dimensions sont de 2x3 cm. Le protocole suivi pour cette expérience est sensiblement identique à celui appliqué pour l'amorçage mécanique de biocorrosion sur le capteur BEC (chapitre 2). Le seul milieu injecté dans la cellule d'électrochimie est le milieu FAB. Des cartographies sont réalisées pour suivre l'évolution de la distribution de densité de courant à la surface du coupon unique. La zone de balayage par la sonde de mesure à micro-électrodes est fixée à une surface de 1x1 cm avec un pas de mesure de 0.25 mm dans chaque direction du plan horizontal.

#### 4.D.2 - Résultats de biocorrosion amorcée artificiellement

Au temps initial, la cartographie présentée en figure 108 est représentative de la distribution des densités de courant sur la surface de  $1 \text{ cm}^2$  du coupon métallique. Aucun point remarquable ne figure sur cette cartographie, le profil étant uniforme et faible.

Après 5 jours de formation de biofilm, une nouvelle cartographie (figure 109) est réalisée ; le résultat est identique à celui obtenu au temps initial, la formation du biofilm ne conditionne pas la surface du coupon métallique de façon électrochimique. Aucune zone à caractère anodique ou cathodique n'est détectée sur la surface balayée par la sonde MME.

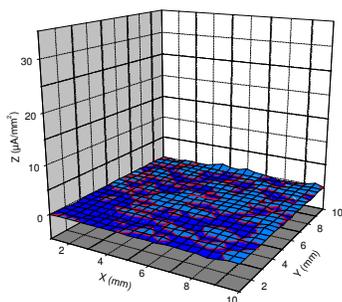


figure 108 : densités de courant sur un coupon métallique en milieu EMS au temps initial

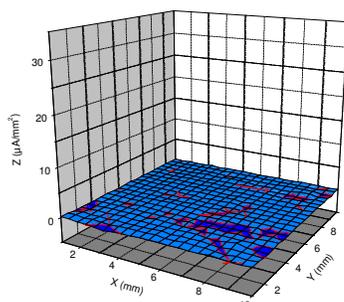


figure 109 : densités de courant sur un coupon métallique en milieu FAB après formation de biofilm

L'amorçage de la biocorrosion par méthode mécanique est alors effectué. L'analyse des résultats obtenus par cartographie (figure 110) permet de détecter une zone à fort caractère anodique. Ce pic anodique est situé au niveau de la zone de grattage mécanique. La densité maximale est de  $20 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  et le courant global déduit de l'intégration de la cartographie est de  $22 \mu\text{A}$ . La courbe de calibrage permet de traiter cette dernière valeur en courant circulant sur la surface anodique, soit une valeur de  $5,8 \mu\text{A}$ . En considérant une surface de réaction anodique créée par le grattage d'une aire de  $3 \text{ mm}^2$ , la densité de courant de biocorrosion est de  $1,9 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ , équivalent à une vitesse de corrosion de  $2,1 \text{ mm}/\text{an}$ .

La forte valeur du courant anodique après grattage est en accord avec les valeurs obtenues dans le chapitre 2 sur le capteur BEC en conditions biotiques. Il est maintenant intéressant d'étudier l'évolution des profils de densité de courant au cours du temps : une cartographie est réalisée 24 heures après l'amorçage de biocorrosion (figure 111).

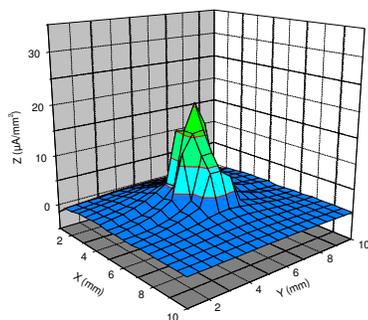


figure 110 : densités de courant sur un coupon métallique en milieu FAB après amorçage mécanique de biocorrosion

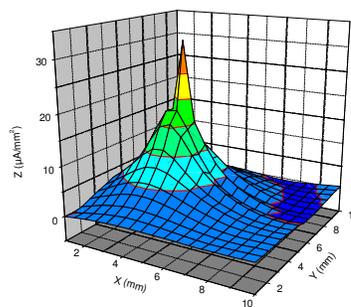


figure 111 : densités de courant sur un coupon métallique en milieu FAB 24 heures après amorçage mécanique de biocorrosion

La zone à caractère anodique est toujours identifiable et se localise sur une surface plus importante que précédemment. Il y a donc propagation du phénomène de biocorrosion. La valeur maximale du pic de densité de courant anodique est de  $31 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  et une valeur de  $27 \mu\text{A}$  de courant global est obtenue après intégration des mesures de courant. En prenant comme référence la courbe de calibrage de la sonde MME et en considérant la surface à caractère anodique ( $3 \text{ mm}^2$ ), le courant réel traversant la surface est de  $7,9 \mu\text{A}$ , ce qui correspond à une densité de courant d'une valeur de  $2,6 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  et une vitesse de corrosion de  $2,9 \text{ mm}/\text{an}$ . Une augmentation non négligeable du courant de biocorrosion est constatée et provient sans doute de l'importante activité bactérienne et des conditions favorables au maintien d'une biocorrosion à la surface du coupon métallique.

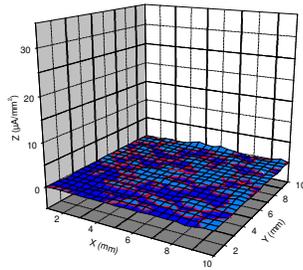
Plusieurs cartographies sont effectuées au cours du temps d'expérience dans des conditions opératoires identiques et récapitulées en figure 112, les résultats obtenus par traitement étant rassemblés dans le tableau 18.

tableau 18 : grandeurs électrochimiques obtenues par traitement de cartographie pour une expérience de biocorrosion avec amorçage mécanique sur un coupon métallique en conditions biotiques

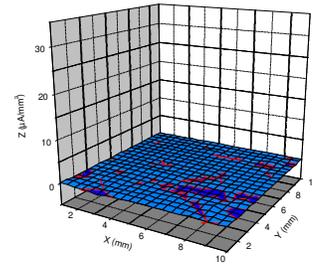
Etape	Initial	Formation de biofilm	Amorçage mécanique	+ 24 heures	+ 72 heures	+ 96 heures	+ 144 heures	Ajout d'eau de Javel **
Densité maximale ( $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ )	0	0	20	31	9	16	7	0
Vitesse de corrosion * (mm/an)	0	0	2,1	2,9	0,9	1,1	0,6	0

\* : pour une surface anodique de  $3 \text{ mm}^2$

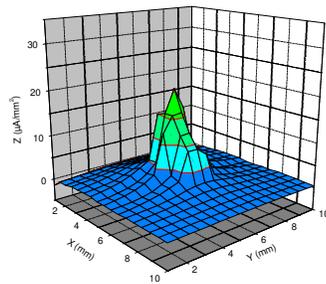
\*\* : cas traité à la suite des récapitulatifs de cartographie



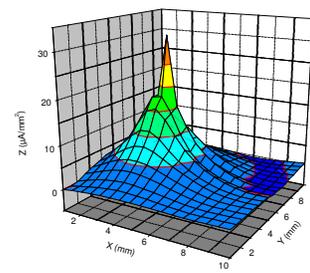
*Temps initial*



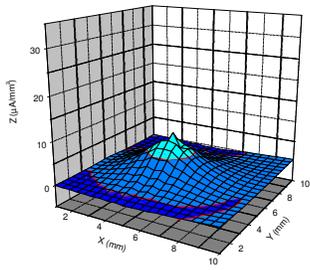
*Formation de biofilm*



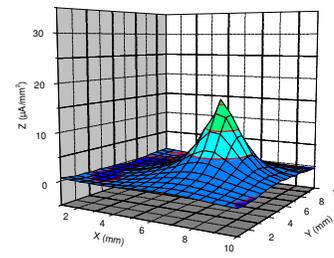
*Amorçage mécanique de la biocorrosion*



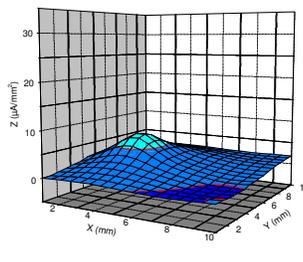
*24 heures après amorçage mécanique*



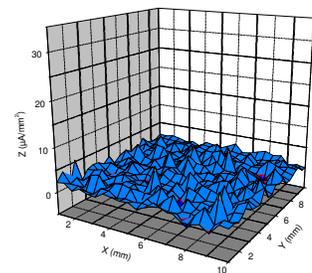
*72 heures après amorçage mécanique*



*96 heures après amorçage mécanique*



*144 heures après amorçage mécanique*



*Ajout d'eau de Javel*

figure 112 : récapitulatif complet d'une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur un coupon unique d'acier au carbone en présence de bactéries sulfato-réductrices.

Après 144 heures de processus de biocorrosion, un biocide (eau de Javel à 20 ppm) est injecté dans la cellule d'électrochimie. L'alimentation en milieu FAB n'est pas interrompue, l'expérience se rapprochant au maximum des conditions réelles d'utilisation des biocides dans le domaine industriel : le biofilm présent dans la canalisation 'voit' un gradient de concentration ponctuel en biocide. Une cartographie (inclus dans le récapitulatif de la figure 112) est effectuée sur le coupon 24 heures après l'injection d'eau de Javel. Le profil de densités de courant est identique aux cartographies relatives au temps initial et à la formation de biofilm : aucune zone d'activité électrochimique n'est détectée, conséquence de l'action du biocide sur l'activité bactérienne.

Une nouvelle expérience menée sur un coupon métallique permet d'associer les profils de cartographies à des observations visuelles. Les cartographies (figures 113 et 114) sont représentatives du processus du biocorrosion respectivement après un amorçage par grattage et après 144 heures de biocorrosion.

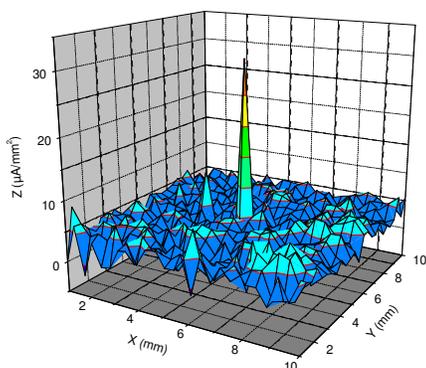


figure 113 : densités de courant après amorçage mécanique de biocorrosion sur un coupon métallique en conditions biotiques

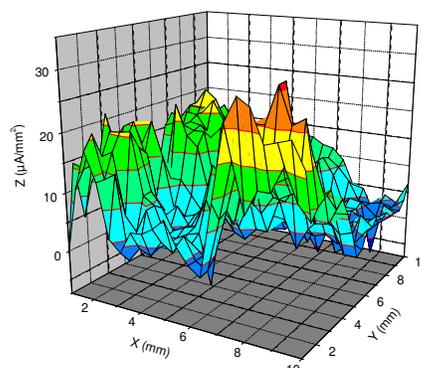
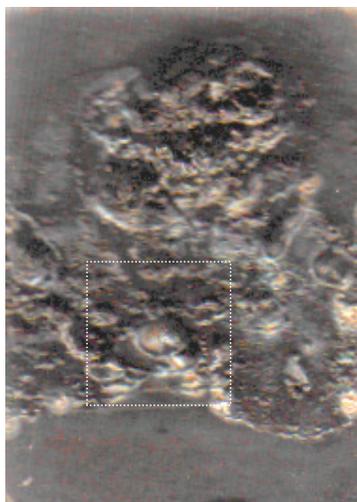
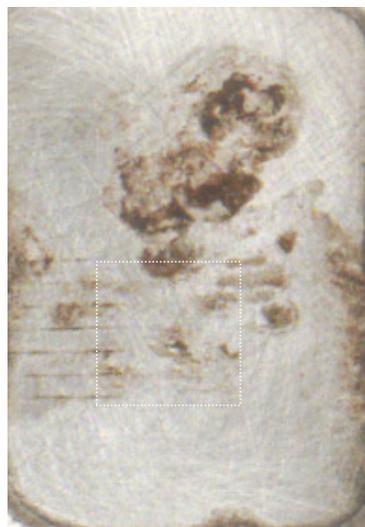


figure 114 : densités de courant 144 heures après amorçage mécanique de biocorrosion sur un coupon métallique en conditions biotiques

Un phénomène de propagation de corrosion est observé à la surface du coupon. La figure 115 présente le coupon métallique nettoyé et débarrassé du biofilm à sa surface. La partie en pointillés correspond à la zone de 1 cm<sup>2</sup> balayée durant le tracé de cartographie. De nombreuses piqûres de type piqûre de biocorrosion sont détectées. Le coupon est poli puis de nouveau observé (figure 116) : les piqûres de corrosion précédemment détectées ont une pénétration importante dans le coupon métallique. Cependant, l'amorçage par grattage a conduit à la formation d'un deuxième site de piqûre, dont la pénétration est plus importante qu'au niveau de la zone grattée.



*figure 115 : piqûres de biocorrosion à la surface du coupon métallique*



*figure 116 : pénétration des piqûres de biocorrosion à la surface du coupon métallique*

#### **4.E - Conclusions**

La mise au point de la cartographie de densité de courant permet de suivre l'évolution d'une piqûre de biocorrosion au cours du temps. Les résultats obtenus nécessitent l'utilisation d'une sonde de mesure à micro-électrodes d'argent. Ces dernières sont conditionnées en leur imposant un courant anodique dans une solution de chlorure de sodium NaCl 3%. La stabilité électrochimique est conservée à long terme et assure une bonne reproductibilité des résultats. Bien qu'il paraisse plus habituel d'utiliser des micro-électrodes en platine, l'évolution du potentiel propre de chaque micro-électrode en platine devient un facteur sensible aux variations de potentiels d'oxydo-réduction. Ces derniers perturbent alors les mesures de chute ohmique et ne peuvent rendre compte de l'activité électrochimique des surfaces balayées. Le choix du métal (argent avec dépôt d'AgCl) pour la réalisation de la sonde MME permet alors une étude de corrosion induite microbiologiquement par des bactéries sulfato-réductrices en conditions biotiques.

L'outil étant désormais parfaitement défini, le protocole opératoire associé intègre une application informatique, un montage avec une table XYZ pilotée par l'application précédente, une cellule d'électrochimie dans laquelle se déroulent les expériences de biocorrosion et une chaîne de mesure permettant une précision de mesure de courant sur une zone électrochimique active. L'ensemble de matériel et méthodes conduit à l'analyse qualitative et quantitative d'un phénomène de biocorrosion amorcée mécaniquement sur un coupon d'acier au carbone. Il apparaît ainsi que le biofilm ne suffit pas pour amorcer une

biocorrosion, mais ce point ne constitue pas à lui seul un élément nouveau puisque déjà cité par la littérature. En revanche, l'apparition d'une discontinuité dans le biofilm crée un amorçage de biocorrosion. Cette anomalie se situe davantage au niveau de l'homogénéité du film passif de sulfure de fer présent sur le coupon qu'au niveau de la cohésion du biofilm. En effet, lors de l'amorçage mécanique par grattage, le biofilm est enlevé mais une partie des produits de corrosion (FeS notamment) est également retirée de la surface. La corrosion est alors amorcée : cette étape est parfaitement représentée dans la figure 110 où une zone à caractère franchement anodique est observée. Les cartographies faites par la suite présentent au cours du temps une zone anodique dont la valeur maximale varie tout au long de la durée de l'expérience. La qualification du phénomène ne pose donc aucun problème ; il n'en est pas de même pour la quantification. La courbe de calibrage réalisée lors de la mise au point de la technique peut certes être utilisée pour indiquer les valeurs relatives de courant de corrosion et permettre d'évaluer la biocorrosion. Il est de plus difficile de considérer les valeurs de densité de courant ou de vitesse de corrosion : la surface sur laquelle se déroule la réaction anodique ne peut être déterminée avec précision.

Néanmoins, la biocorrosion se maintient à l'endroit où elle est amorcée. Elle est de plus entretenue par l'activité des bactéries présentes dans le biofilm qui se répartit autour de la piqûre. Le rôle des bactéries est mis en évidence lors de l'ajout d'un biocide (eau de Javel). La cartographie suivant cet ajout présente un profil pratiquement nul : l'activité bactérienne est nulle, la biocorrosion n'est plus entretenue, le courant tend vers une valeur nulle et les zones anodiques se passivent. La corrosion induite microbiologiquement n'existe plus : aucun signal ne peut être mesuré par la sonde MME.

Il apparaît alors que le biofilm associé à une activité bactérienne performante est le moteur d'une biocorrosion se développant sur un coupon d'acier au carbone. L'élément essentiel consécutif à cette discussion conclut que le biofilm est le responsable de la détérioration du métal : il y participe en étant à la périphérie de la piqûre et non pas en étant situé sur la piqûre elle-même. Ce point remet en cause l'amorçage et le développement d'une piqûre de biocorrosion sous un biofilm homogène du point de vue chimique et électrochimique.

## CHAPITRE 5 : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) a été utilisée dans les études mécanistiques de la biocorrosion et les résultats sont encourageants compte tenu de l'augmentation de connaissance en mécanisme, de l'identification des caractéristiques de la biocorrosion. Ses avantages par rapport aux techniques en courant continu sont que les réponses des différentes réactions électrochimiques peuvent être séparées, ce qui est très utile quand la mesure est effectuée sur un métal recouvert d'un film.

La contribution du biofilm aux mesures d'impédance n'est pas clairement définie, mais selon Chen et al. (1997), un biofilm hétérogène à la surface du métal peut contribuer à des modifications de la capacité de double couche et aux propriétés de diffusion. Ceci est dû à l'incorporation de certaines espèces dans le film passif et à travers des interactions interfaciales avec le film passif. De plus, la croissance bactérienne elle-même peut contribuer à une modification du diagramme d'impédance liée à des processus tels que des échanges d'électrons, de charges ou de changement dans la composition des produits chimiques présents à l'interface entre le biofilm et le milieu liquide, qui ne sont pas directement reliés au processus de corrosion.

Des expériences avec application de la SIE dans un milieu de BSR actives dans une étude réalisée par Hilbert (1995), indiquaient que les constantes de temps de l'acier recouvert d'un mélange de biofilm et de sulfure de fer étaient grandes et que ce phénomène était probablement lié aux grandes capacités interfaciales.

Kashara et al. (1985) ont rapporté une forte divergence entre les valeurs de résistance de polarisation et les vitesses de corrosion estimées par perte de poids, qui était de 4  $\mu\text{m}/\text{an}$  sur plus de 146 jours pour une fonte dans une argile anaérobie contenant des BSR. La réponse en SIE montrait une décroissance très rapide de la résistance de polarisation et un seul demi-cercle.

L'acier au carbone dans une solution de BSR actives a été étudié par Newman et al. (1991) qui trouvaient des capacités pouvant atteindre 1  $\text{F}/\text{cm}^2$  et des résistances de polarisation aussi faibles que 80  $\Omega.\text{cm}^2$  après 35 jours. Les réponses de SIE indiquaient que l'électrode se comportait davantage comme une électrode poreuse que comme une électrode plane et montrait les effets de diffusion additionnels. Une démarche similaire (Ruck et al., 1985) a mis

en évidence l'influence du type de sol, de l'humidité et du pH sur les valeurs de capacité interfaciale d'un acier comprises entre  $58 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  à  $40 \text{mF}/\text{cm}^2$ .

Murray et al. (1988) ont utilisé la SIE pour évaluer l'aire de la surface d'un acier se corrodant dans un sol. Dans une solution de sulfate aérée, une corrélation directe était trouvée entre la soi-disant pseudo-capacité et l'aire de la surface se corrodant. La pseudo-capacité est ici attribuée à l'adsorption d'un intermédiaire réactionnel et à l'augmentation de la rugosité de la surface.

La SIE a été appliquée dans des usines d'alimentation en eau pour le suivi de la biocorrosion de l'acier pendant 12 semaines (Roberge et al., 1994). Après 2 semaines, deux demi-cercles apparaissaient sur les diagrammes de Nyquist, indiquant la présence d'un film. Après 4 semaines, un demi-cercle très petit, interprété comme une limitation par diffusion, apparaissait aux moyennes fréquences suivi par un large demi-cercle qui était supposé dépendant de la vitesse de corrosion. Ce comportement est expliqué par la formation de dépôts épais non protecteurs de produits de corrosion et d'oxydes. Jack et al. (1994) ont également rapporté le même type de comportement avec des demi-cercles de limitation diffusionnelle pour l'acier après 14 mois d'exposition.

Huang (1996) a étudié l'effet séparé du sulfure sans activité microbiologique sur l'acier au carbone dans une solution acide et saline à une température de  $25^\circ\text{C}$ , à un pH de 2,8 et avec une saturation en  $\text{H}_2\text{S}$  gazeux. Les expériences montrent qu'alors que le film de sulfure de fer se forme, un effet de capacité apparaît. Ceci a été attribué à l'instabilité du film de sulfure de fer et aussi aux processus de corrosion qui se poursuivaient dans les piqûres de l'acier. Ce résultat est confirmé (Ma et al., 1998) dans les mêmes conditions de stérilité.

Ces exemples illustrent que les mesures par SIE en milieu  $\text{H}_2\text{S}$  et en milieu microbiologique avec des BSR actives donnent des réponses caractéristiques, qui ne peuvent cependant pas être analysées par une approche simpliste. Il faut de plus tenir cas de deux types de corrosion distincts : une corrosion généralisée due à la présence d'ions agressifs et une attaque localisée consécutive à la biocorrosion. L'acier dans les sols sera en contact avec un environnement hétérogène, la formation de dépôts et les limitations de diffusion pouvant modifier la surface métallique.

### **5.A - Introduction aux mesures d'impédance électrochimique**

Cette technique repose sur l'analyse de la réponse en fréquence d'un système électrochimique à une modulation sinusoïdale superposée à un potentiel continu ou un courant continu. Une

perturbation sinusoïdale en potentiel  $E(t)$  de faible amplitude  $E_0$  est imposée à une tension continue d'une électrode de travail dans un domaine de fréquences compris entre le mHz et la centaine de kHz. La réponse obtenue pour chaque fréquence est un courant sinusoïdal  $i(t)$  de phase  $\varphi$  et d'amplitude  $i_0$ . Les différentes grandeurs sont exprimées dans les équations 15 et 16. Pour simplifier les calculs, le potentiel et le courant s'écrivent sous forme de fonctions complexes (équations 17 et 18).

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad \text{équation 15}$$

$$i(t) = i_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{équation 16}$$

$$E(\omega) = E_0 \cdot e^{j\omega t} \quad \text{équation 17}$$

$$i(\omega) = i_0 \cdot e^{j(\omega t + \varphi)} \quad \text{équation 18}$$

où  $\omega$  représente la pulsation (égale à  $2\pi f$ ,  $f$  étant la fréquence en Hz),  $j$  est le nombre imaginaire dont le carré est égal à  $-1$  :  $j = \sqrt{-1}$ .

L'expression de l'impédance, définie comme le rapport du potentiel sur le courant définis en notation complexe, est donnée en notation complexe dans l'équation 19 :

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\varphi} = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad \text{équation 19}$$

où  $\text{Re}(Z)$  est la partie réelle et  $\text{Im}(Z)$  la partie imaginaire de l'impédance  $Z$ ,  $|Z|$  et  $\varphi$  étant respectivement le module et la phase définis par les équations 20 et 21 :

$$|Z(\omega)| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2} \quad \text{équation 20}$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad \text{équation 21}$$

Les diagrammes de SIE sont souvent présentés dans le plan de Nyquist, pour lequel la partie réelle  $\text{Re}(Z)$  et la partie imaginaire  $\text{Im}(Z)$  sont tracés dans le plan complexe. Une deuxième représentation dans le plan de Bode est utilisée pour tracer le module  $|Z|$  et l'angle de phase en fonction du logarithme des fréquences. Par l'analogie existant entre les interfaces corrodantes et les circuits électriques, une modélisation est communément acceptée pour rendre compte des systèmes électrochimiques par rapport à des circuits électriques dits circuits électriques équivalents. Le modèle le plus simple correspondant à une interface métal/électrolyte est le modèle de Randles (figure 117), où  $R_e$  représente la résistance d'électrolyte,  $R_p$  la résistance de polarisation et  $C$  la capacité du système électrochimique.

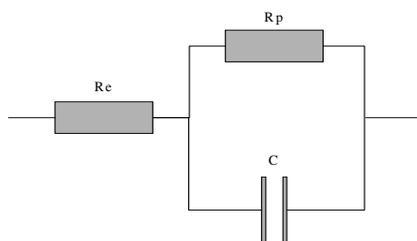


figure 117 : modèle de Randles pour une interface métal/électrolyte

Les représentations des diagrammes d'impédance dans les plans de Nyquist et de Bode pour un tel modèle sont données respectivement dans les figures 118 et 119.

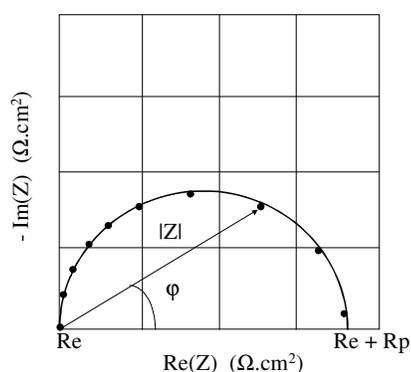


figure 118 : représentation de Nyquist

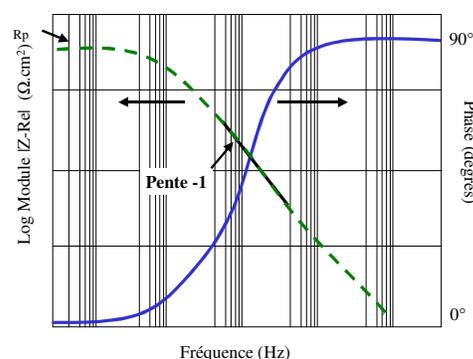


figure 119 : représentation de Bode

Dans le plan de Nyquist, la résistance d'électrolyte  $R_e$  est déterminée lorsque le diagramme intercepte l'axe réel à haute fréquence, alors que la résistance de polarisation est déterminée par rapport à la valeur obtenue à l'intersection entre le diagramme d'impédance et l'axe des réels à basse fréquence. Quant à la capacité, elle est déterminée en traçant le graphique  $C=f(\omega)$  défini par l'équation 22 :

$$C = \frac{1}{\omega |Z - R_e|}$$

équation 22

La valeur de la capacité est déduite du graphique obtenu lorsque la courbe  $C=f(\omega)$  est stationnaire. Un ajustement de l'ensemble des paramètres du diagramme à partir des valeurs expérimentales est également communément employé.

### 5.B - Descriptif de la méthode

Pour rendre compte des mécanismes relatifs au phénomène de biocorrosion à la surface d'électrodes en acier au carbone, des expériences ont été menées sur le capteur BEC en

appliquant les protocoles définis dans le chapitre 2. Le montage expérimental pour l'obtention de diagrammes d'impédances comprend :

- une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et une contre électrode de platine,
- une interface électrochimique (SI 1287 electrochemical interface, Solartron),
- un analyseur de fonction de transfert (FRA 1250 frequency response analyser, Solartron)
- un filtre Kemo VBF-8
- un oscilloscope (OS300, Gould)

L'interface électrochimique permet d'imposer un courant ou un potentiel continu sur l'électrode de travail. Le montage en série de l'analyseur de fonction de transfert génère le signal de perturbation de faible amplitude et mesure la partie réelle et la partie imaginaire liées à l'impédance du système. Le signal résultant de la perturbation passe par le filtre Kemo afin d'éliminer les bruits hautes fréquences dus aux appareils électriques fonctionnant dans l'environnement proche de la cellule électrochimique. Pour valider qualitativement les mesures, un oscilloscope est intégré dans le montage afin de contrôler les signaux analysés. Les appareils d'investigation sont pilotés par l'application Fracom développé au Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie. Le montage complet, incluant la cellule d'électrochimie, est donné en figure 120.

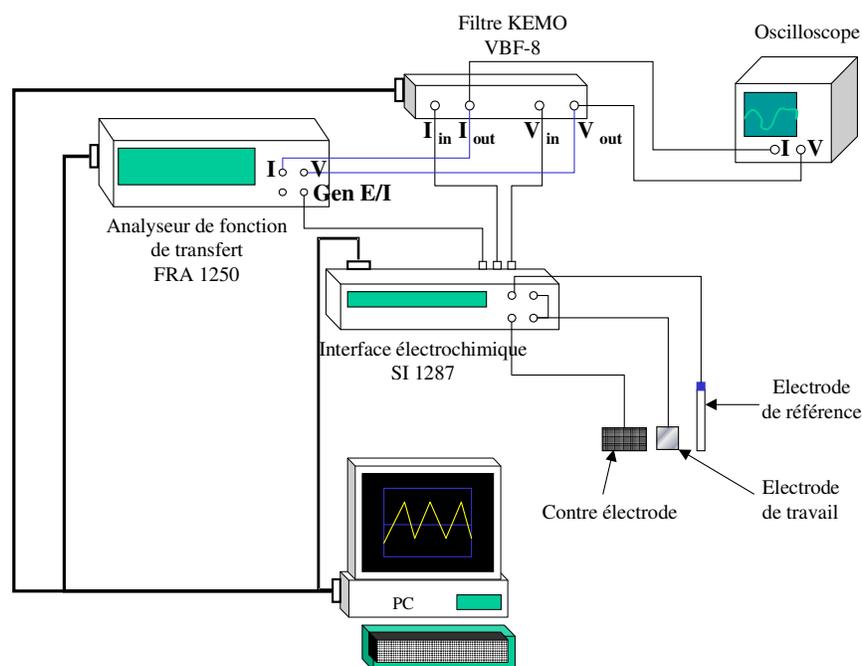


figure 120 : montage pour l'investigation par spectroscopie d'impédance électrochimique

Ce montage est utilisé selon deux configurations différentes, compte tenu des étapes expérimentales appliquées durant les expériences de biocorrosion amorcée artificiellement : une régulation potentiostatique lorsque le paramètre de contrôle est le potentiel libre d'une électrode et une régulation galvanostatique pour un contrôle du courant circulant au niveau de l'électrode de travail considérée.

Pour le cas d'une biocorrosion amorcée artificiellement (électrochimique ou mécanique), les mesures d'impédance sont réalisées en régulation galvanostatique lors des étapes de développement de biofilm et de conditionnement. La valeur de courant injectée ou circulant au niveau de l'électrode de travail est entrée comme consigne dans l'application Fracom. Lorsque la phase de couplage est réalisée, les mesures d'impédance sont réalisées en régulation potentiostatique : le potentiel de l'anneau externe est entré comme valeur de consigne. En effet, l'anneau externe impose son potentiel libre au disque central lorsque ces deux électrodes sont court-circuitées. L'ensemble des configurations expérimentales est donné dans le tableau 19

tableau 19 : configurations expérimentales pour une étude par SIE lors d'une expérience de biocorrosion

Etape d'expérience	Formation du biofilm	Amorçage de biocorrosion	Mesure du courant de biocorrosion
Régulation	Galvanostatique		Potentiostatique
Consigne	0 $\mu\text{A}$	Electrochimique : $\pm 2 \mu\text{A}$ Mécanique : 0 $\mu\text{A}$	$E_{\text{corr}}$ de l'anneau externe

L'amplitude des perturbations sinusoïdales injectées sur les électrodes de travail est fixée à 2  $\mu\text{A}$  pour la régulation galvanostatique et à 5 mV lorsque le travail est réalisé en régulation potentiostatique.

### **5.C - Résultats d'impédance pour une biocorrosion avec conditionnement électrochimique**

Les premiers résultats présentés sont relatifs à une expérience de biocorrosion avec conditionnement électrochimique sur le capteur BEC en conditions biotiques.

Au temps initial, en milieu EMS, les diagrammes d'impédance électrochimique sont tracés pour le disque central (figure 121) et l'anneau externe (figure 122).

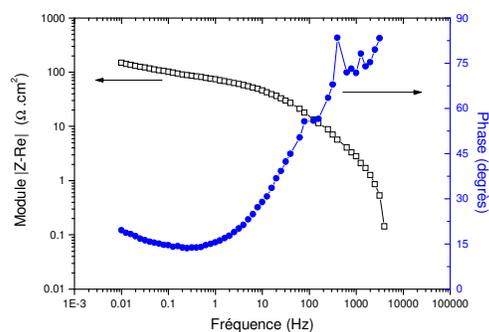
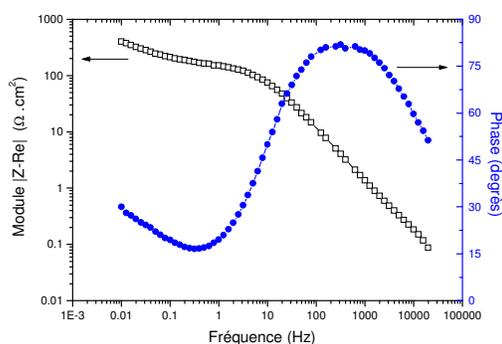
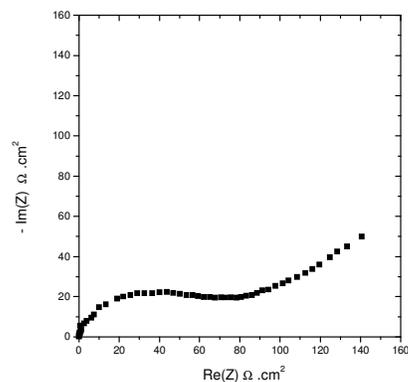
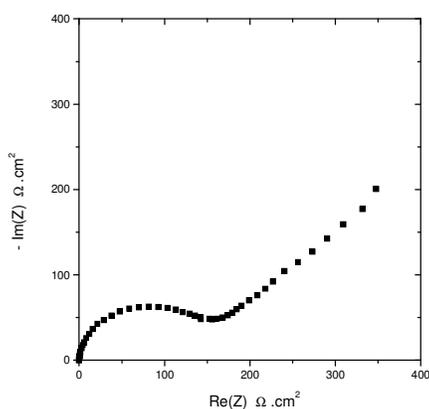


figure 121 : impédance électrochimique du disque central au temps initial

figure 122 : impédance électrochimique de l'anneau externe au temps initial

Les diagrammes d'impédance obtenus sont analogues. Par traitement des diagrammes par l'application Fratrax, les valeurs initiales de résistance de polarisation,  $R_p$ , sont de  $160 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour le disque central et de  $85 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour l'anneau externe. Les capacités ont des valeurs pour le disque central de  $105 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  et de  $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour l'anneau externe. La différence de valeurs est due à la différence de géométrie des électrodes. A cet instant de l'expérience, une mesure des potentiels libres indique que celui du disque central est de  $-767 \text{ mV}/\text{ECS}$  et celui de l'anneau externe est de  $-697 \text{ mV}/\text{ECS}$ .

Le milieu FAB est alors injecté et après 5 jours de formation du biofilm, les impédances du disque central et de l'anneau externe sont mesurées et les diagrammes correspondants sont représentés respectivement sur les figures 123 et 124.

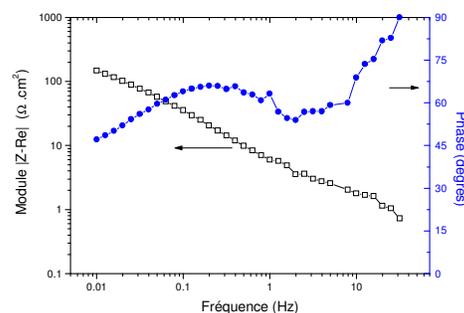
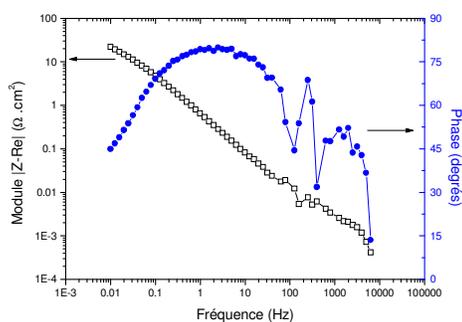
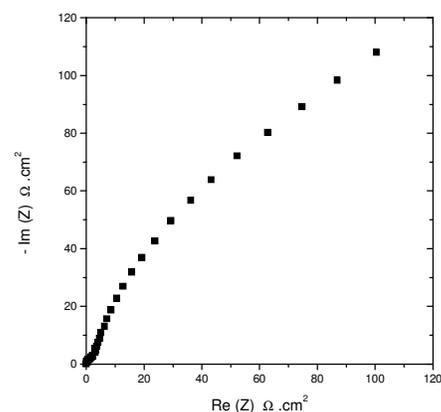
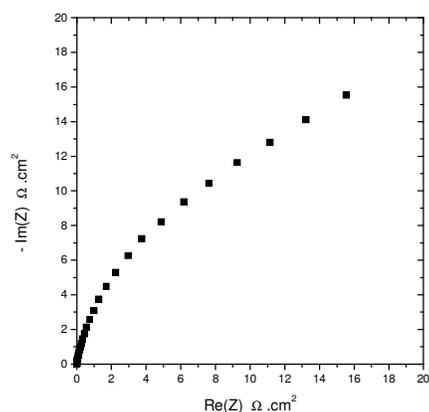


figure 123 : impédance électrochimique du disque central après formation du biofilm

figure 124 : impédance électrochimique de l'anneau externe après formation du biofilm

La mesure du potentiel libre du disque central est de  $-701$  mV/ECS et celle pour l'anneau externe est de  $-647$  mV/ECS. Les diagrammes obtenus diffèrent de ceux obtenus au temps initial de l'expérience. La valeur de la résistance de polarisation issue du traitement de ces diagrammes ne peut être qu'une approximation, compte tenu que le domaine de fréquences balayées ne descend pas en dessous de 10 mHz. Ainsi, pour le disque central, la valeur de  $R_p$  est de  $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ; la résistance de polarisation de l'anneau externe a une valeur de  $350 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Les valeurs de capacité sont également déterminées : après 5 jours de formation de biofilm, la capacité du disque central est de  $230 \text{ mF/cm}^2$  et celle de l'anneau externe est proche de  $40 \text{ mF/cm}^2$ . Ces fortes valeurs sont probablement à mettre en relation avec le biofilm et/ou les produits de corrosion (FeS surtout) qui se sont déposés à la surface des électrodes. Il est à noter qu'une perte de précision apparaît sur les diagrammes dans la gamme de fréquences [10 Hz – 1000 Hz] dû au tracé de  $|Z\text{-Re}|$  en fonction de la fréquence. En effet, avec ce type de représentation, le module tend vers 0 quand la fréquence tend vers l'infini.

A la suite de cette étape, le courant cathodique de conditionnement est imposé sur le disque central. Les diagrammes d'impédance électrochimique correspondant à la fin du

conditionnement sont présentés en figure 125 pour le disque central et en figure 126 pour l'anneau externe.

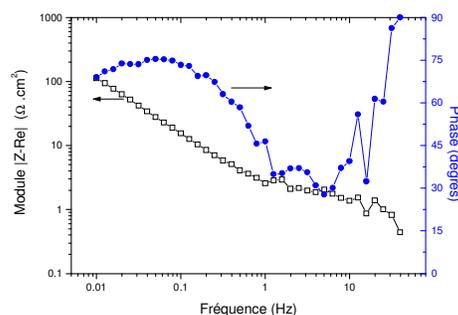
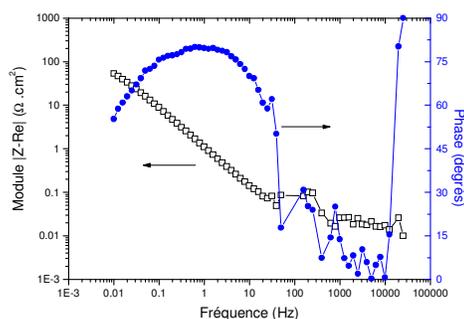
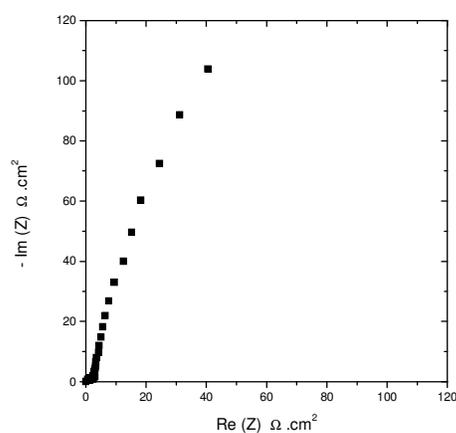
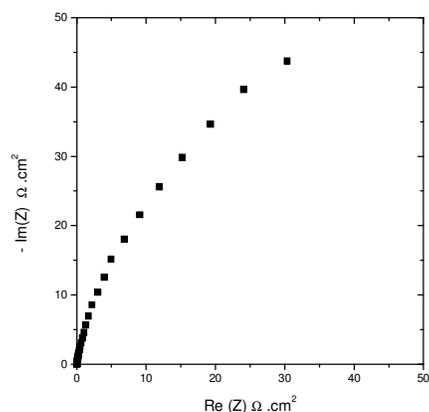


figure 125 : impédance électrochimique du disque central après conditionnement électrochimique

figure 126 : impédance électrochimique de l'anneau externe après conditionnement électrochimique

En première approximation, les diagrammes obtenus n'évoluent pas beaucoup comparés à ceux précédemment enregistrés. Seule une différence est notée pour la résistance de polarisation du disque central qui augmente jusqu'à une valeur de  $80 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , conséquence du conditionnement cathodique qui lui est appliqué. Ce conditionnement diminue également la capacité du disque central, faisant passer celle-ci de  $230 \text{ mF/cm}^2$  à une valeur de  $150 \text{ mF/cm}^2$ . En revanche, la capacité de l'anneau externe augmente de  $40 \text{ mF/cm}^2$  à une valeur de  $110 \text{ mF/cm}^2$  en fin de phase de conditionnement anodique. Les valeurs de potentiel sont relevées : pour le disque central, la valeur en fin de conditionnement est de  $-805 \text{ mV/ECS}$  et elle est de  $-575 \text{ mV/ECS}$  pour l'anneau externe.

Le protocole impose maintenant que l'étape de couplage soit appliquée pour détecter le courant de biocorrosion ; les diagrammes présentés en figures 127 et 128 sont représentatifs des résultats respectivement obtenus sur le disque central et l'anneau externe, alors que le

courant de corrosion mesuré par l'intermédiaire du ZRA est de  $2,7 \mu\text{A}$  ( $0,85 \text{ mm/an}$ ). Le disque central est l'anode de corrosion dans le processus de biocorrosion et la valeur du potentiel libre de l'anneau externe est de  $-563 \text{ mV/ECS}$ .

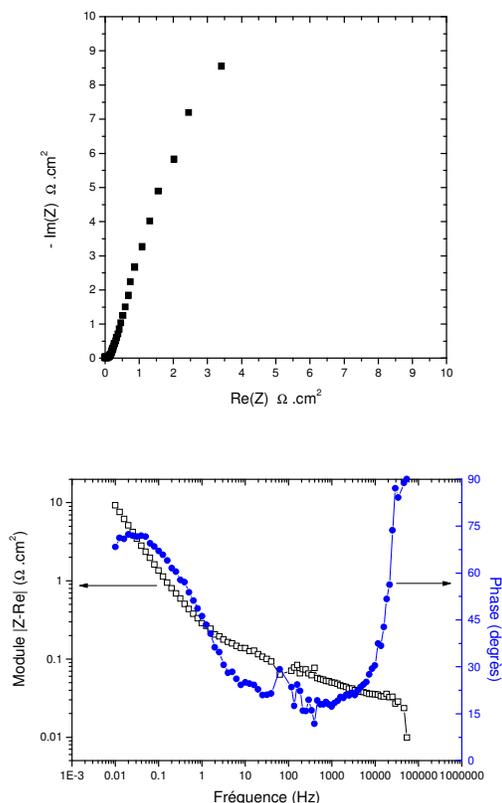


figure 127 : impédance électrochimique du disque central avec un courant anodique de corrosion de  $2,7 \mu\text{A}$

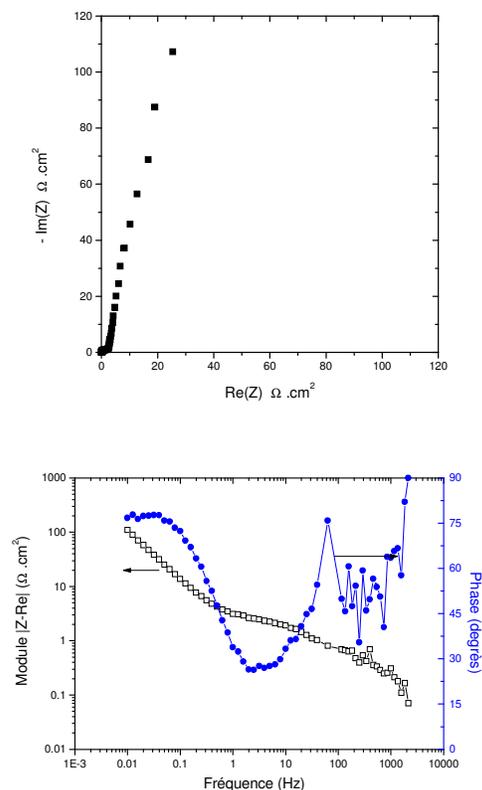


figure 128 : impédance électrochimique de l'anneau externe avec un courant cathodique de corrosion de  $2,7 \mu\text{A}$

Une valeur de résistance de polarisation de  $20 \Omega.\text{cm}^2$  est obtenue sur le disque central alors qu'elle est de  $450 \Omega.\text{cm}^2$  sur l'anneau externe. Une nette diminution est mise en évidence pour les valeurs de  $R_p$  du disque central avant et après l'application de la phase de couplage : de  $80 \Omega.\text{cm}^2$  à  $20 \Omega.\text{cm}^2$ . Parallèlement, une forte augmentation dans la valeur de capacité du disque central est enregistrée puisqu'elle est de  $1,54 \text{ F/cm}^2$ , l'augmentation étant nettement moins importante pour l'anneau externe à  $140 \text{ mF/cm}^2$ . Le calcul du produit  $R_p.I$  conduit à une valeur de  $6 \text{ mV}$  pour le disque central et de  $1 \text{ mV}$  pour l'anneau externe : ce sont des valeurs trop faibles pour assimiler la résistance de polarisation à une résistance de transfert de charge pour laquelle une valeur minimum de potentiel de  $20 \text{ mV}$  est couramment admise.

Afin d'étudier le rapport entre le courant de biocorrosion et les diagrammes d'impédance électrochimique, deux investigations supplémentaires sont réalisées pour un courant de

corrosion de 3  $\mu\text{A}$  (0,9 mm/an) et 2,3  $\mu\text{A}$  (0,7 mm/an). Les diagrammes obtenus ont sensiblement le même profil. Les résultats sont présentés dans le tableau 20, auquel les grandeurs électrochimiques pour un courant de 2,7  $\mu\text{A}$  sont intégrées.

tableau 20 : valeurs obtenues par traitement des diagrammes après couplage lors d'une biocorrosion avec conditionnement électrochimique sur capteur BEC en conditions biotiques

Courant de corrosion ( $\mu\text{A}$ )	Ecorr de l'anneau externe (mV/ECS)	Rp ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )		C (mF/cm <sup>2</sup> )		Rp.I (mV)	
		Disque central	Anneau externe	Disque central	Anneau externe	Disque central	Anneau externe
2,7	-563	20	450	1540	140	2	1
3	-565	15	540	475	150	2	1
2,3	-566	15	230	2380	205	1	1

Les produits Rp.I indiquent que la résistance de polarisation ne peut être considérée comme une résistance de transfert de charge pour toute valeur de courant de corrosion.

Un récapitulatif des résultats obtenus au cours de cette expérience est donné en figure 129 pour le disque central et en figure 130 pour l'anneau externe : les variations de résistance de polarisation et de capacité y sont représentées.

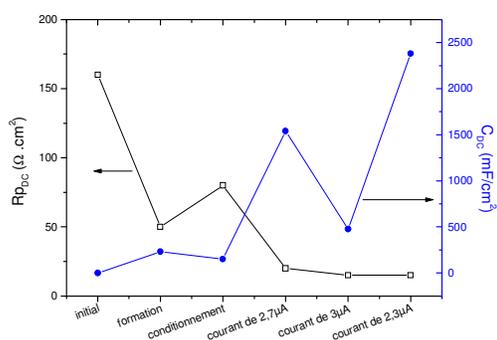


figure 129 : résistance de polarisation et capacité pour le disque central lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques

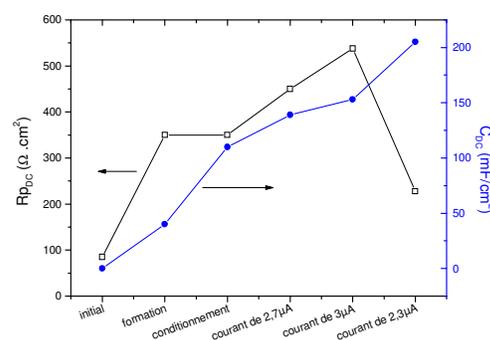


figure 130 : résistance de polarisation et capacité pour l'anneau externe lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques

La conclusion émanant de cette expérience indique que le phénomène de biocorrosion obtenu par conditionnement électrochimique entraîne des variations importantes dans les valeurs de résistance de polarisation et de capacité. En effet, en considérant ces dernières, les fortes valeurs allant de quelques centaines de  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  à quelques  $\text{F}/\text{cm}^2$  peuvent laisser perplexes. Cependant, il est probable que ce comportement provient de la présence de produits de corrosion, notamment les sulfures de fer, qui sont présents à la surface des électrodes. De plus, une augmentation de la valeur de capacité est peut-être corrélée à une diminution du

courant de corrosion anodique sur le disque central. Il faut certainement prendre en compte la morphologie des agglomérats de FeS pour expliquer l'augmentation de capacité lors de la diminution du courant de corrosion : plus le courant est faible, plus le film de FeS se développant à la surface du disque central est compact. De ce fait, la capacité aura tendance à augmenter. Mais pourquoi la capacité ne fait-elle qu'augmenter dans le cas de l'anneau externe ? Probablement parce que le courant cathodique circulant sur cette électrode est trop faible pour la protéger et que l'anneau externe se retrouve à son potentiel de corrosion : le film de sulfure peut se développer lentement pour créer un film compact.

Pour les résistances de polarisation, elles sont très faibles lorsque la biocorrosion se développe au niveau du disque central : cela paraît normal puisque la surface est propice à une dégradation par corrosion. En revanche, la résistance de polarisation de l'anneau externe ne cesse d'augmenter jusqu'au temps où le courant de corrosion détecté est de 9  $\mu\text{A}$ . La chute de valeur qui survient par la suite indique une fragilisation de la surface : cela peut provenir de la rupture du film compact de FeS qui entraîne un couplage galvanique particulier sur l'anneau externe uniquement.

#### **5.D - Résultats d'impédance électrochimique pour une expérience de biocorrosion avec grattage mécanique**

Un essai est réalisé en présence de bactéries sulfato-réductrices sur un capteur BEC en amorçant la biocorrosion par voie mécanique (procédure défini dans le chapitre 2).

Les diagrammes d'impédance tracés au temps initial et après formation du biofilm ayant le même profil pour le disque central et pour l'anneau externe que dans le cas précédemment traité, seuls les résultats découlant du traitement sont présentés (tableau 21).

*tableau 21 : valeurs obtenues par traitement des diagrammes au temps initial et après formation de biofilm sur capteur BEC en conditions biotiques*

Etape expérimentale	$E_{\text{corr}}$ du disque central (mV/ECS)	$E_{\text{corr}}$ de l'anneau externe (mV/ECS)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		$C$ (mF/cm <sup>2</sup> )	
			Disque central	Anneau externe	Disque central	Anneau externe
Temps initial	-750	-705	160	85	0,105	0,060
Formation du biofilm	-673	-642	50	350	230	25

La phase d'amorçage mécanique (grattage) est alors appliquée sur le disque central. Une investigation par SIE est réalisée sur les deux électrodes par régulation galvanostatique. Les résultats sont présentés en figures 131 et 132 respectivement pour le disque central et pour l'anneau externe.

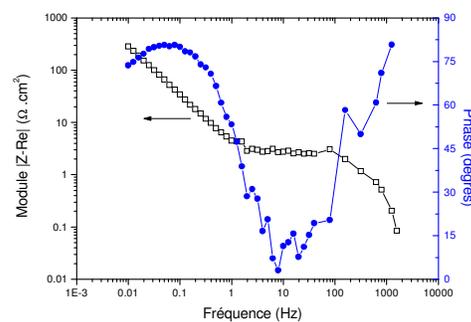
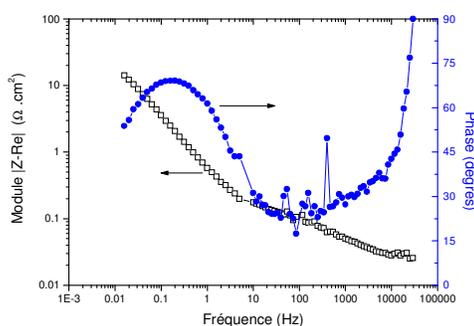
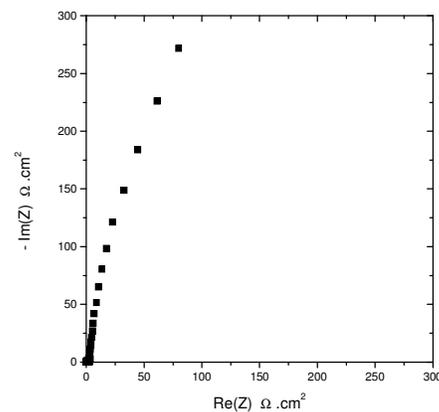
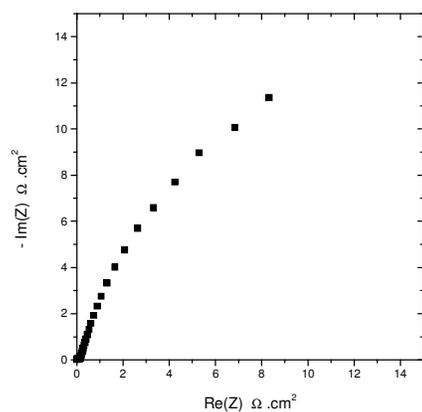


figure 131 : impédance électrochimique du disque central après grattage mécanique

figure 132 : impédance électrochimique de l'anneau externe après grattage mécanique

En considérant le disque central, la valeur de résistance de polarisation est de  $31 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ; la capacité associée a une valeur de  $400 \text{ mF/cm}^2$ . Par comparaison avec les valeurs de  $R_p$  et de capacité obtenues sur l'anneau externe, une différence majeure est notée puisque la résistance de polarisation est de  $850 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et la capacité est de  $50 \text{ mF/cm}^2$ . Avant et après grattage, la valeur de la capacité du disque central passe ainsi de  $230 \text{ mF/cm}^2$  à une valeur de  $400 \text{ mF/cm}^2$  : la capacité après grattage mécanique aurait dû atteindre des valeurs proches de la capacité obtenue en début d'expérience. Ce point est également valable pour la variation de la valeur de résistance de polarisation. Pourtant, la diminution de la valeur du potentiel libre du disque central indique qu'il y a bien eu enlèvement des produits de corrosion ennoblissants. La présence de FeS au voisinage du disque central et en contact avec celui-ci a une capacité importante qui s'ajoute à la capacité de la surface grattée : la capacité mesurée correspond donc à celle du FeS.

L'étape de couplage est alors mise en place. Après une période de stabilisation, le courant de corrosion est contrôlé : une valeur de  $5,3 \mu\text{A}$  est enregistrée, avec un comportement anodique

du disque central. Le potentiel de l'anneau externe est de  $-579$  mV/ECS. Des diagrammes d'impédances sont tracés, en figure 133 pour le disque central et en figure 134 pour l'anneau externe.

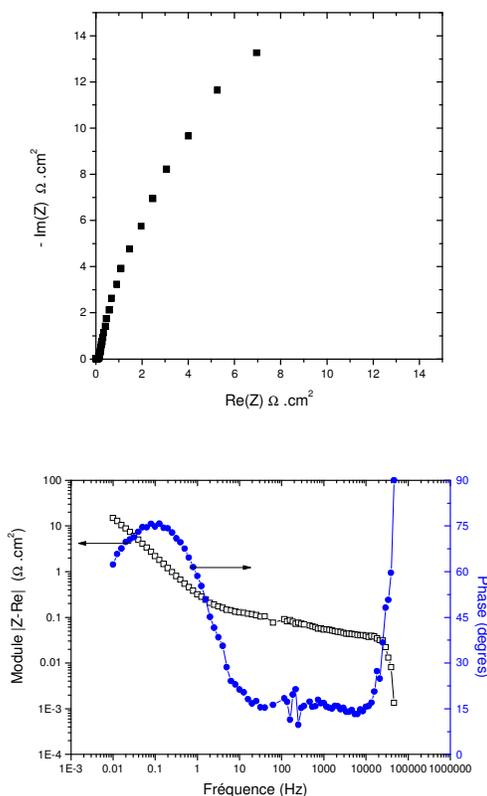


figure 133 : impédance électrochimique du disque central avec un courant anodique de corrosion de  $5,3 \mu\text{A}$

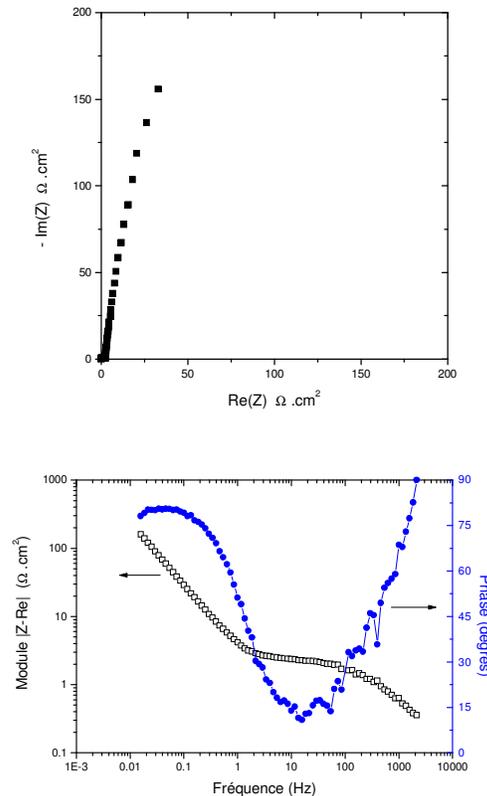


figure 134 : impédance électrochimique de l'anneau externe avec un courant cathodique de corrosion de  $5,3 \mu\text{A}$

Les impédances en ohm sont plus importantes sur le disque central que sur l'anneau externe compte tenu du rapport de surface entre les deux électrodes. Les valeurs de résistance de polarisation à cet instant de l'expérience indiquent que le disque central a une valeur de  $R_p$  de  $40 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et l'anneau externe une valeur de  $690 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Ces dernières valeurs évoluent en sens opposé si elles sont comparées aux valeurs obtenues après que le grattage mécanique ait été appliqué sur le disque central. Le processus semble donc diminuer la corrosion généralisée sur le disque central. Les capacités déterminées à cet instant de l'expérience donnent des valeurs de  $725 \text{ mF/cm}^2$  pour le disque central et de  $60 \text{ mF/cm}^2$  pour l'anneau externe. Une augmentation est donc constatée par rapport aux valeurs obtenues lors de l'étape précédente. Un calcul du produit  $R_p \cdot I$  indique qu'une valeur de  $6 \text{ mV}$  caractérise le disque central alors qu'une faible valeur de  $1 \text{ mV}$  est obtenue pour l'anneau externe.

Des diagrammes d'impédance sont également obtenus pour des valeurs de courant de corrosion de 2,3  $\mu\text{A}$  et de 1,6  $\mu\text{A}$  lors de cette expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement (tableau 22).

tableau 22 : valeurs obtenues par traitement des diagrammes après couplage lors d'une biocorrosion amorcée mécaniquement sur capteur BEC en conditions biotiques

Courant de corrosion ( $\mu\text{A}$ )	Ecorr de l'anneau externe (mV/ECS)	Rp ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )		C (mF/cm <sup>2</sup> )		Rp.I (mV)	
		Disque central	Anneau externe	Disque central	Anneau externe	Disque central	Anneau externe
5,3	-579	40	690	725	60	6	1
2,3	-583	30	835	1360	70	2	1
1,6	-570	40	495	1360	100	2	1

Les produits Rp.I calculés pour des courants de 2,3  $\mu\text{A}$  et 1,6  $\mu\text{A}$  indiquent que la résistance de polarisation n'est pas équivalente à une simple résistance de transfert de charge. Ceci s'explique par l'établissement probable d'un courant cathodique sur le disque central : la valeur de courant de corrosion est donc sous-estimée puisque la mesure prend en compte le courant anodique réel et le courant cathodique supplémentaire.

En fin d'expérience, un récapitulatif rappelle les valeurs de résistances de polarisation et de capacités relatives au disque central (figure 135) et à l'anneau externe (figure 136).

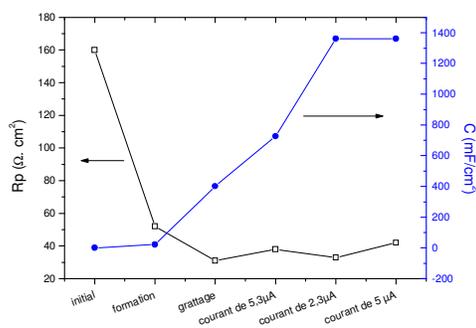


figure 135 : résistance de polarisation et capacité pour le disque central lors d'une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur un capteur BEC en conditions biotiques

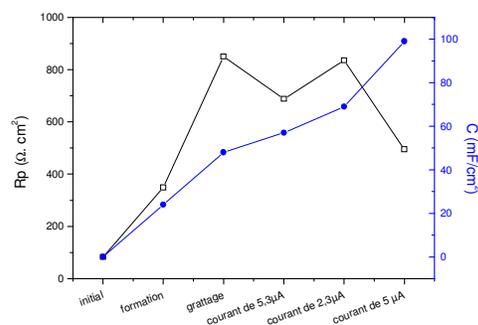


figure 136 : résistance de polarisation et capacité pour l'anneau externe lors d'une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur un capteur BEC en conditions biotiques

En considérant dans un premier temps les variations enregistrées sur le disque central, il apparaît que la résistance de polarisation décroît durant l'expérience, indiquant le développement d'une corrosion généralisée. Cette faible valeur est la conséquence de la réaction entre les ions sulfures, provenant du milieu FAB et résultant du métabolisme bactérien au sein du biofilm, et le substrat métallique. Parallèlement, une franche augmentation de la capacité est notée, atteignant une valeur finale supérieure à 1 F/cm<sup>2</sup>. Cette

dernière est caractéristique des dépôts du type FeS sur une surface métallique. En effet, une électrode d'acier au carbone plongée dans une solution de Na<sub>2</sub>S à 15 mmol/L donne une capacité de 1,36 F/cm<sup>2</sup>. Il est également à noter que l'accroissement de la capacité intervient au moment où le courant de corrosion est de 5,3 μA sur le disque central.

Les valeurs de capacité pour l'anneau externe sont imputées au dépôt de FeS sur la surface métallique : la forte valeur de 100 mF/cm<sup>2</sup> est également représentative d'un tel dépôt. Quant à la résistance de polarisation, elle augmente jusqu'à une valeur supérieure à 800 Ω.cm<sup>2</sup> après départ de biocorrosion. Mais compte tenu de la grande surface de l'anneau externe, l'interprétation des variations de résistance de polarisation demeure complexe : l'absence de conditionnement électrochimique ne confère pas à cette électrode un comportement clairement défini, les réactions prenant place pouvant être nombreuses. D'ailleurs, des piqûres de corrosion sont observées en fin d'expérience sur l'anneau externe.

### ***5.E - Résultats d'impédance électrochimique pour une expérience de biocorrosion avec grattage mécanique sur un coupon métallique unique***

La dernière expérience à être développée est relative à un amorçage mécanique de biocorrosion sur un coupon métallique unique. Cette configuration est adoptée afin d'étudier les réponses obtenues par SIE lorsque le phénomène de biocorrosion est réparti sur une surface unique. Les mesures d'impédance sont alors réalisées en considérant une électrode globale sur laquelle se déroulent les réactions anodique et cathodique de biocorrosion.

L'électrode de travail est un coupon unique d'acier au carbone API 5L, grade 50D, de 2x3 cm. Ce coupon est enrobé dans une résine époxy marine, poli sur papier SiC grade 800 puis nettoyé à l'alcool et à l'eau déminéralisée stérile avant son introduction dans la cellule d'électrochimie.

Le protocole opératoire appliqué reproduit les différentes phases expérimentales décrites dans le chapitre 2. Un amorçage mécanique de biocorrosion est réalisée par grattage d'une surface d'environ 3 mm<sup>2</sup> du coupon métallique. Tous les diagrammes sont obtenus par régulation potentiostatique : la valeur de consigne intégrée dans l'application Fracom est égale à la valeur du potentiel libre du coupon avant que l'investigation par spectroscopie ne soit amorcée.

Au temps initial, le coupon métallique est introduit dans la cellule d'électrochimie ; un milieu EMS y est injecté. Le diagramme d'impédance tracé à ce moment de l'expérience est présenté en figure 137, le potentiel libre du coupon étant de -664 mV/ECS.

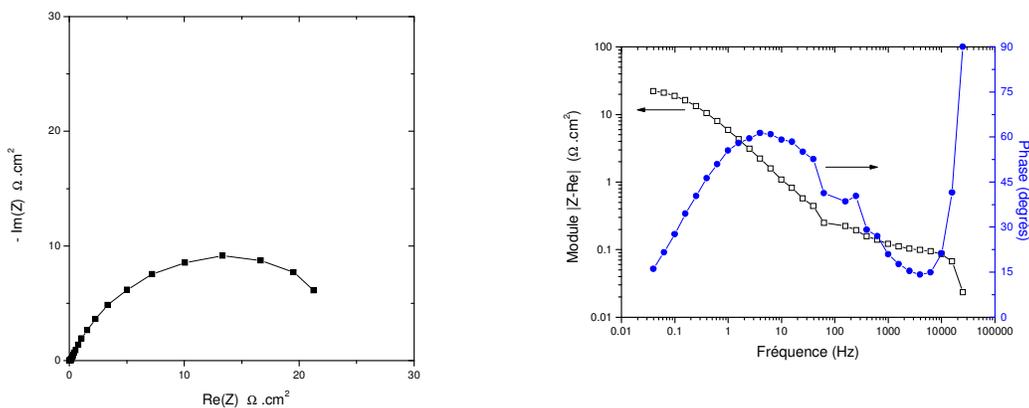


figure 137 : impédance électrochimique au temps initial sur coupon métallique

Les constantes déduites du traitement de ces courbes permettent de déterminer une résistance de polarisation dont la valeur est de  $25 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et une capacité d'une valeur de  $150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

La formation du biofilm commence par l'injection du milieu FAB dans la cellule d'électrochimie. La valeur du potentiel libre du coupon augmente jusqu'à une valeur plus anodique de  $-617 \text{ mV}/\text{ECS}$  après formation du biofilm. Le diagramme de la Figure 138 est relatif au coupon métallique après 10 jours de formation de biofilm en conditions biotiques.

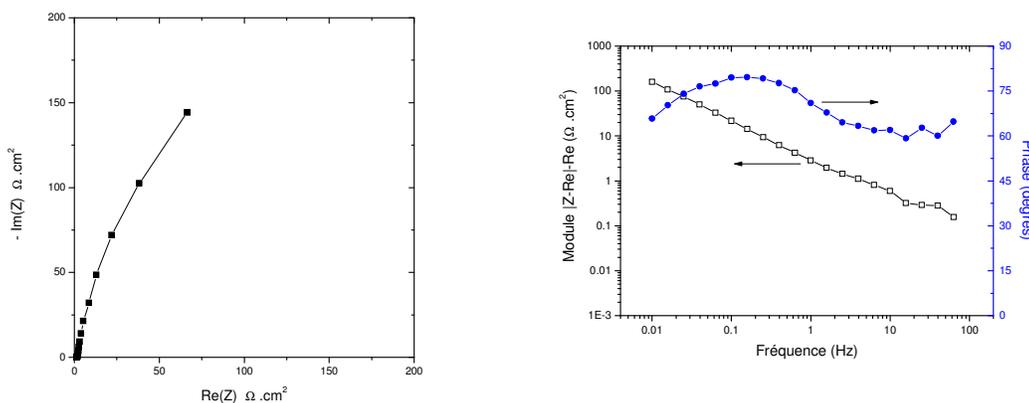


Figure 138 : impédance électrochimique après formation de biofilm sur coupon métallique

L'allure générale du diagramme et des courbes en représentation de Bode diffère de celle obtenue au temps initial. Leur traitement permet de déterminer la valeur de la résistance de polarisation associée au coupon métallique ( $390 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) et la capacité ( $40 \text{ mF}/\text{cm}^2$ ). L'augmentation de la valeur de capacité confirme l'accumulation de produits de corrosion (FeS) sur le coupon.

L'amorçage mécanique (grattage) est alors effectué : une surface d'environ 3 mm<sup>2</sup> est débarrassée du biofilm et des produits de corrosion ayant pu s'accumuler sur le coupon métallique. La diminution du potentiel libre du coupon à une valeur de -655 mV/ECS permet de conclure que les produits (biofilm et FeS) ont été enlevés. Consécutivement à cette manipulation, un diagramme (Figure 139) est tracé afin de rendre compte des répercussions du grattage.

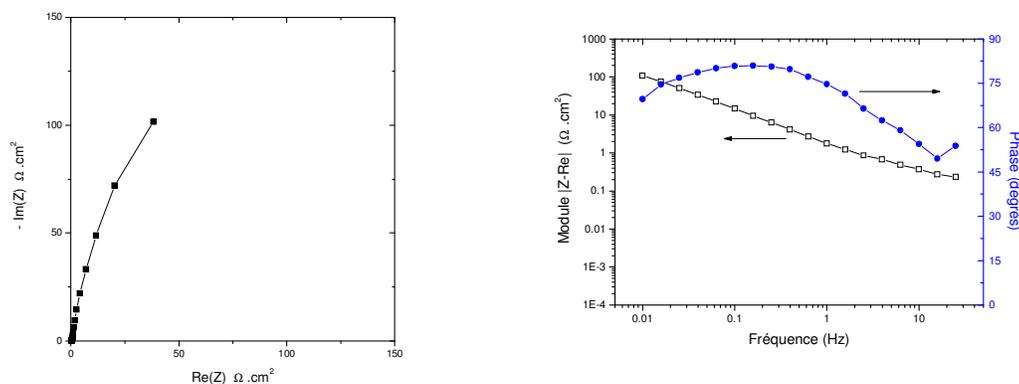


Figure 139 : impédance électrochimique après grattage mécanique sur coupon métallique

Il faut considérer qu'un courant de corrosion circule dès que le grattage est effectué à la surface du coupon métallique. En effet, un couplage galvanique instantané s'établit entre la partie grattée du coupon et la partie recouverte de biofilm. Le diagramme obtenu immédiatement après grattage mécanique doit prendre en compte la valeur du courant de corrosion, déterminée par la technique de cartographie de densité de courant (chapitre 4), soit un courant anodique de 5,8  $\mu\text{A}$  réparti sur une surface de 3 mm<sup>2</sup> environ. Par traitement du diagramme, des valeurs de résistance de polarisation de 285  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  et de capacité de 110 mF/cm<sup>2</sup> sont déterminées. Si la résistance de polarisation a diminué, celle de la capacité a augmenté avant et après l'application de la phase d'amorçage.

Une seconde investigation est réalisée sur le coupon après 96 heures de biocorrosion. La valeur du courant de corrosion déterminée par la technique de cartographie est de 3,3  $\mu\text{A}$ , ce courant étant anodique pour la surface grattée. Les résultats de SIE obtenus durant le développement de la biocorrosion sont récapitulés dans le tableau 23.

tableau 23 : valeurs obtenues par traitement des diagrammes après grattage mécanique de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques

Courant de corrosion ( $\mu\text{A}$ )	Ecorr du coupon (mV/ECS)	R <sub>p</sub> ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	C (mF/cm <sup>2</sup> )
5,8	-655	285	110
3,3	-600	280	130

La corrosion localisée amorcée sur la surface grattée semble associée à une corrosion généralisée sur le reste de la surface : cette remarque est confirmée par la faible variation de la résistance de polarisation par rapport à celle du courant de corrosion. Concernant la capacité, sa variation est représentative de l'établissement d'un film de FeS sur l'ensemble du coupon métallique.

Un délai de 48 heures est observé en conservant les conditions propices au maintien du processus de biocorrosion à la surface du coupon métallique. Un biocide est alors injecté au niveau de la cellule d'électrochimie (15 mL d'eau de Javel à 20 ppm). Après un délai de 24 heures, la mesure de potentiel libre donne une valeur de  $-576$  mV/ECS et le courant de biocorrosion déterminé au niveau de la surface grattée est pratiquement nul. Une investigation par SIE est alors réalisée, les résultats étant présentés en figure 140.

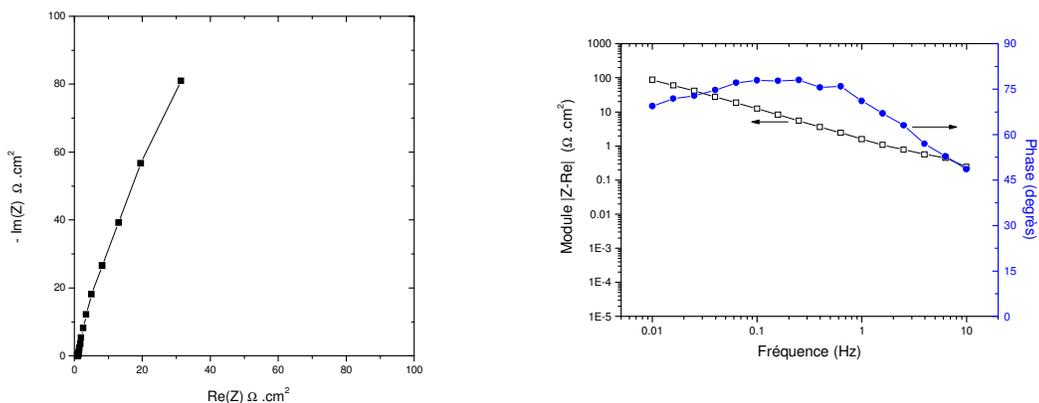


figure 140 : impédance électrochimique 24 heures après injection d'eau de Javel lors d'une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur coupon métallique

La valeur de la résistance de polarisation ( $280 \Omega.cm^2$ ) ne permettrait pas de conclure à un arrêt définitif de la biocorrosion si le courant n'avait pas été déterminé par cartographie. La capacité a quant à elle une valeur est de  $135 \text{ mF/cm}^2$ , caractéristique de la présence d'un film de FeS sur le coupon. Il apparaît donc que les valeurs de capacité et de résistance de polarisation ne sont pas représentatives du phénomène de biocorrosion à la surface d'un coupon métallique et ne permettent pas de la quantifier.

La spectroscopie d'impédance électrochimique semble avoir ses limites, puisqu'elle ne peut apparemment détecter que la présence d'un film conducteur (dans le cas présent, du sulfure de fer) et non les conséquences directes d'une activité bactérienne sur la corrosion d'un métal.

### **5.F - Conclusions**

L'exploitation des résultats indique qu'une augmentation régulière de la valeur de la capacité est notée au cours du temps et ce quelle que soit l'expérience considérée. Les valeurs de capacité, d'une valeur initiale de quelques dizaines de  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  en début d'expérience, atteignent généralement à la fin de la formation du biofilm les centaines de  $\text{mF}/\text{cm}^2$ . Ce point est particulièrement important puisque ces valeurs sont très élevées et rarement obtenues lors d'étude de corrosion : la seule explication possible est que le film de produit de corrosion, notamment FeS, s'établissant à la surface d'une électrode métallique conduit à une forte capacité, cette hypothèse est confirmée par les résultats d'impédance électrochimique obtenus pour une électrode d'acier au carbone recouverte de FeS.

En considérant maintenant les valeurs de résistance de polarisation, les variations de ces dernières sont identiques pour le cas d'une biocorrosion amorcée mécaniquement ou électrochimiquement sur un capteur BEC. La résistance de polarisation est un indicateur de l'établissement du biofilm à la surface d'une électrode mais également de la corrosion généralisée de l'acier au carbone. Il est nécessaire de rappeler que la biocorrosion est un processus local, et qu'il n'est donc pas possible de la détecter par la seule évolution de la valeur de résistance de polarisation lorsque l'expérience est effectuée sur un acier au carbone.

Par interprétation des valeurs du produit  $R_p \cdot I$ , une sous-estimation du courant de corrosion mesuré sur le disque central est à considérer : ces faibles valeurs (inférieures à 10 mV) signifient alors qu'un courant cathodique prend place sur le disque central, l'intensité de ce dernier étant soustraite au courant majoritairement anodique circulant à travers le ZRA.

En tout cas, la validité du conditionnement électrochimique est confirmée par comparaison des diagrammes d'impédance et des grandeurs électrochimiques obtenus avec ceux consécutifs à un amorçage mécanique de biocorrosion. La valeur du courant de conditionnement ( $2 \mu\text{A}$ ), permet le départ d'une piqûre sur le capteur BEC et le maintien du processus de biocorrosion dont les caractéristiques générales sont proches d'une biocorrosion amorcée par grattage.

La détection du phénomène de biocorrosion ne peut être mis en évidence par la SIE. En effet, l'injection d'un biocide entraîne la perte d'activité bactérienne mais ne change pas l'allure des diagrammes d'impédances. Ces derniers semblent représentatifs de l'état de surface des électrodes et non des réactions prenant place sur les surface métalliques.

## CHAPITRE 6 : ANALYSE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE

L'analyse de bruit électrochimique est une technique prometteuse pour les études de biocorrosion, étant donné qu'elle ne perturbe pas le biofilm par l'application d'un signal externe (Schmitt, 1997 ; Borenstein et al., 1995). Les méthodes de bruit électrochimique sont non-destructrices et peuvent être conduites au potentiel libre sans signal externe. Différentes méthodes peuvent être utilisées, mais généralement soit le bruit en potentiel d'une électrode par rapport à une électrode de référence est mesuré, soit les bruits en courant et en potentiel sont mesurés. Dans le dernier montage, deux électrodes similaires sont connectées par l'intermédiaire d'un ampèremètre à résistance nulle et le bruit en courant du couple galvanique est mesuré. Le bruit en potentiel est lui mesuré par rapport à une électrode de référence. Le bruit est défini par les faibles variations de courant et de potentiel générées par le couplage des zones anodiques et cathodiques à la surface du métal. Les mesures de bruit en courant introduisent une très faible polarisation des électrodes lorsque celles-ci ne sont pas parfaitement identiques, ce qui peut modifier les processus microbiologiques (Dexter, 1995b).

La difficulté dans les méthodes de bruit électrochimique est l'analyse des données. Une analyse temporelle simple consiste à suivre les déviations du potentiel et du courant au cours du temps. Comme la technique de suivi par bruit électrochimique est capable de détecter l'amorçage d'une piqûre, elle peut être utilisée comme avertissement (Whithman, 1995) dans les premiers temps de la corrosion. De cette façon, des actions peuvent être prises pour réduire la vitesse de corrosion avant que l'attaque par piqûre ne devienne incontrôlable. Par ailleurs, la résistance de bruit définie comme le rapport entre les écarts-types de potentiel et de courant est calculée pour accéder à la vitesse de corrosion généralisée des électrodes.

Le bruit électrochimique est un processus qui rend compte des évolutions locales au niveau de la surface à étudier, telles qu'une perturbation de la surface due à une évolution locale d'un transfert de matière (cas de l'électrocristallisation ou de la corrosion par piqûre), ou un blocage de la surface (cas d'un dégagement gazeux). Blanc et al. (1977) ont travaillé sur des systèmes électrochimiques classiques (dissolution anodique du fer et réduction des ferricyanures et ferrocyanures sur le platine). Le bruit électrochimique en potentiel a été considéré comme provenant de processus aléatoires se déroulant à l'échelle microscopique à l'interface. A la lumière de ces résultats, un nouveau modèle de bruit électrochimique a été proposé (Gabrielli et al., 1978) : les fluctuations aléatoires sont constituées par une suite d'événements déterministes distribués stochastiquement dans le temps, cette approche ayant également été proposée par Fleischmann et al. (1980). Par la suite, Gabrielli et al. (1989) ont

étudié ce comportement stochastique d'une électrode polarisée galvanostatiquement en mesurant les fluctuations de potentiel générées par le dégagement de bulles d'hydrogène et d'oxygène sur une électrode horizontale (platine ou fer) dans des milieux acides ou basiques.

Le bruit électrochimique a été largement utilisé dans la recherche sur la biocorrosion, par exemple pour étudier le phénomène de corrosion localisée sur les aciers inox (Chen et al., 1997), ou pour étudier les fluctuations causées par la rupture du film de sulfure de fer (Iverson et al., 1986b). Whitham et al. (1997) ont également utilisé la technique pour étudier la corrosion de pipelines en acier doux pour lequel la corrosion était due soit à l'entrée d'oxygène soit à la biocorrosion. Le résultat de ce travail indiquait que le bruit électrochimique pouvait distinguer la corrosion accélérée par l'oxygène de celle relative à la biocorrosion, mais les vitesses de corrosion ne pouvaient pas être déterminées de façon satisfaisante. Enfin, Hubrecht et al. (1996) ont suivi la corrosion influencée microbiologiquement par mesure de bruit tout comme Brennenstuhl (1993).

### 6.A - Introduction aux mesures de bruit électrochimique

Bien que les grandeurs d'état qui pilotent le système soient fixes, les variables caractérisant celui-ci (concentrations des différentes espèces chimiques entre autres) présentent des fluctuations autour de leurs valeurs macroscopiques stationnaires, ne serait ce qu'à cause de l'agitation thermique. Ces fluctuations de type aléatoire sont à l'origine des fluctuations des grandeurs électriques observées (potentiel, courant) qui constituent le bruit électrochimique.

Le bruit électrochimique en tension  $v(t)$  représente les fluctuations de la tension  $V(t) = V_0 + v(t)$  entre une électrode de référence supposée sans bruit et l'électrode de travail lorsque le courant de polarisation  $I(t)$  traversant la cellule est imposé par un galvanostat idéal pour lequel  $I(t)=I_0$ , c'est-à-dire sans fluctuations parasites du courant imposé, comme schématisé en figure 141.

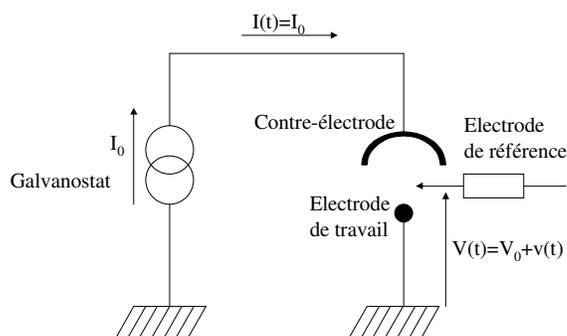


figure 141 : définition idéalisée du bruit électrochimique en tension

Les mesures de fluctuations de potentiel de corrosion d'une électrode s'inscrivent dans ce cadre, le courant de polarisation  $I_0$  étant alors nul.

Le bruit électrochimique en courant  $i(t)$  représente les fluctuations du courant  $I(t)=I_0+i(t)$ , traversant l'interface lorsque la tension  $V(t)$  entre l'électrode de référence supposée sans bruit et l'électrode de travail est imposée par un potentiostat idéal pour lequel  $V(t)=V_0$ , c'est-à-dire sans fluctuations parasites du potentiel imposé, comme représenté en figure 142.

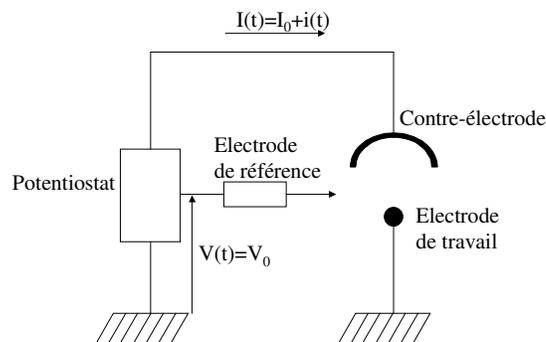


figure 142 : définition idéalisée du bruit électrochimique en courant

Les bruits électrochimiques  $v(t)$ ,  $i(t)$  à valeurs moyennes nulles ( $\langle v(t) \rangle = \langle i(t) \rangle = 0$ ) étant définis en un point de polarisation ( $V_0$ ,  $I_0$ ) stationnaire, sont caractérisés au deuxième ordre par leurs densités spectrales de puissance (dsp), également appelées spectres et notées  $\Psi_v(f)$  et  $\Psi_i(f)$ . Ces grandeurs représentent la répartition en fréquence de la puissance du signal.

Les bruits électrochimiques en courant et en tension sont deux représentations équivalentes des fluctuations des variables du système : ces fluctuations sont supposées d'un niveau suffisamment faible pour que le comportement du système soit linéaire. Les dsp  $\Psi_v(f)$  et  $\Psi_i(f)$  sont alors liées par l'équation 23, issue de la théorie des systèmes linéaires :

$$\Psi_v(f) = |Z(f)|^2 \Psi_i(f) \quad \text{équation 23}$$

où  $Z$  est l'impédance électrochimique de l'électrode de travail

Les études expérimentales de bruit électrochimique effectuées montrent que les interfaces peuvent être classées en deux grandes catégories en fonction de leur comportement stochastique :

- celles où les fluctuations sont d'ordre 'microscopique' de l'ordre du  $\mu\text{V}$  ou du  $\text{nA}$  générées par exemple par une réaction électrochimique,

- celles où les fluctuations sont de l'ordre 'semi-macroscopique' de l'ordre du mV ou du  $\mu\text{A}$  : elles concernent les interfaces où se développent des processus de piqûre, de dégagement gazeux, de turbulence, ...

pour lesquelles les fluctuations en potentiel  $v(t)$  et en courant  $i(t)$  ne sont pas mesurables simultanément.

Comme ces dernières ne permettent pas de remonter à la vitesse de corrosion du métal, Eden et al. ont introduit en 1986 un nouveau montage permettant de mesurer simultanément  $v(t)$  et  $i(t)$  et d'en déduire par leur rapport une grandeur équivalente à une impédance, la résistance de bruit  $R_n$ , en pratique souvent proche de la résistance de polarisation (Huet et al., 1997). La vitesse de corrosion est alors donnée par la relation de Stern et Geary (Kearns et al., 1996) lorsque celle-ci est applicable. Ce montage repose sur le couplage de deux électrodes identiques (même métal, même géométrie, même surface) reliées par un ZRA qui mesure les fluctuations de courant traversant la solution entre les deux électrodes (Aballe et al., 2001) ; Mansfeld et al. (1996) avaient cependant réalisé cette étude sur des électrodes asymétriques. Les électrodes identiques étant de même métal, elles ont théoriquement le même potentiel libre, la composante continue du courant les traversant est donc nulle. En pratique, une légère polarisation des électrodes est parfois observée, elle se traduit par une composante continue non nulle du courant. Le montage proposé par la suite est une adaptation de la méthode ainsi décrite.

### **6.B - Descriptif de la méthode**

La mise au point de la chaîne de mesure de bruit électrochimique et la détermination des paramètres de base régissant l'exécution des mesures sont présentées dans cette première partie.

Un fort niveau de bruit d'origine non-électrochimique est facilement détectable dans l'environnement du laboratoire, son origine provient du fonctionnement d'appareils électriques en parallèle. Aussi, le signal mesuré à la sortie du ZRA lors d'une expérience de biocorrosion est d'abord filtré par un filtre passe-bas de façon à éliminer les composantes hautes fréquences, y compris les fréquences associées au secteur (50 Hz et harmoniques) qui gênent l'enregistrement du bruit électrochimique. Le signal filtré est ensuite amplifié en deux étapes à l'aide de deux amplificateurs de gain  $G_1$  et  $G_2$ . Un étage intermédiaire est intercalé entre les amplificateurs pour éliminer la valeur moyenne résiduelle du courant. La voie de mesure du signal de potentiel comprend également un filtre suivi d'un amplificateur de gain

$G_v$  permettant d'éliminer la composante continue du signal. Les signaux résultants sont enregistrés sous forme numérique sur bande magnétique. Les signaux stockés sont analysés au Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie pour obtenir les fluctuations temporelles  $\Delta i(t)$  et  $\Delta v(t)$  et leur dsp respective  $\Psi_i(f)$  et  $\Psi_v(f)$ . La chaîne de mesure utilisée lors des expériences de bruit électrochimique est schématisée en figure 143.

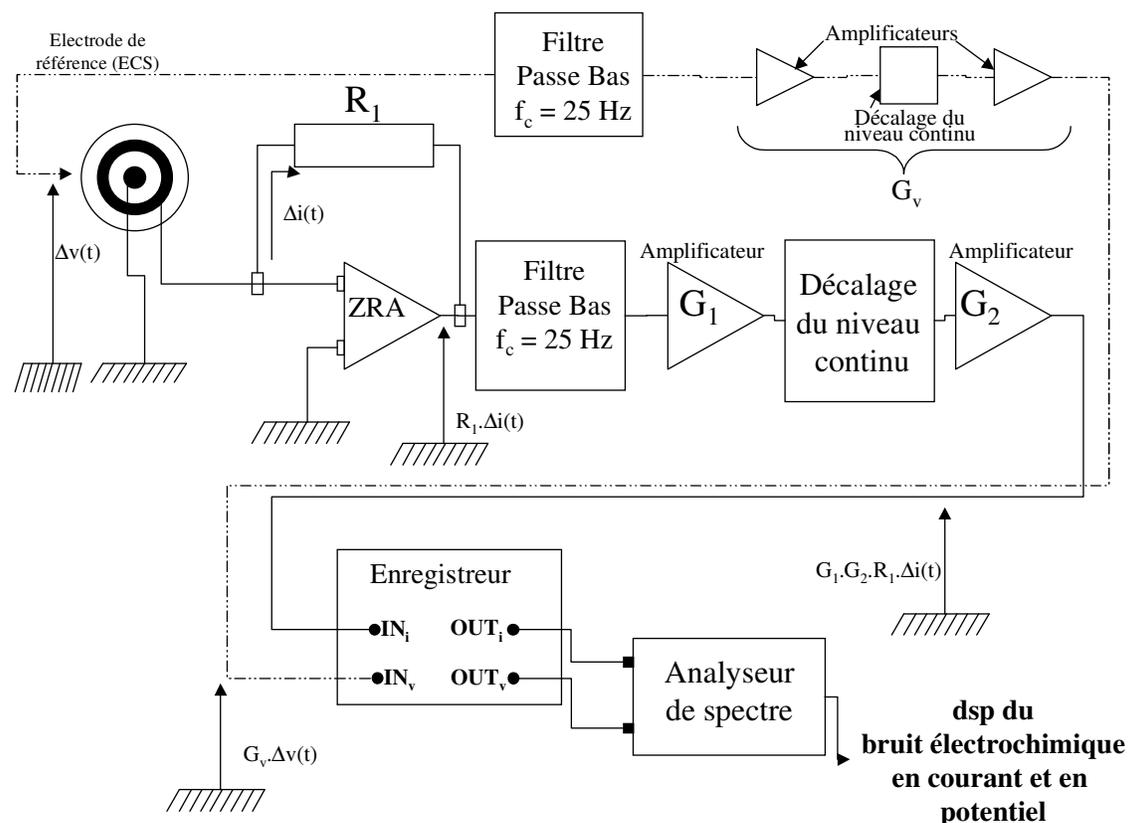


figure 143 : chaîne de mesure du bruit électrochimique en courant et en potentiel

Etant donnée l'importance des sources de bruit extérieures à l'expérience, il est indispensable de vérifier le caractère électrochimique du signal qui est effectivement mesuré. Pour cela, une procédure consiste à remplacer la cellule d'électrochimie par une résistance de valeur proche ( $1 \text{ k}\Omega$ ) de la résistance de polarisation du système étudié et à comparer le niveau du bruit mesuré à celui d'un enregistrement temporel typique des fluctuations mesurées avec la cellule électrochimique, et ce dans la même gamme de fréquence. Les enregistrements temporels correspondants sont présentés en figure 144 : le bruit non-électrochimique mesuré sur la résistance est représenté par la courbe A et la courbe B représente le signal provenant du capteur de corrosion.

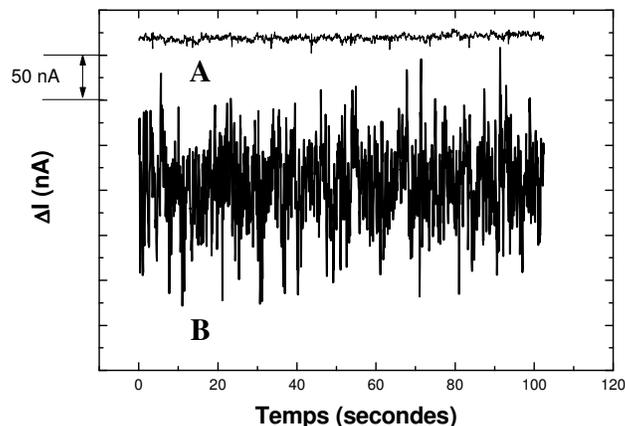


figure 144 : enregistrements temporels mesurés avec une résistance de  $1k\Omega$  (courbe A) et avec le capteur en conditions passivantes (courbe B)

Le bruit enregistré sur la résistance est bien inférieur à celui issu du capteur de biocorrosion. L'environnement du laboratoire qui génère un bruit parasite de nature non électrochimique ne perturbe donc pas les mesures de biocorrosion sur le capteur BEC. Ces résultats se confirment naturellement dans le domaine fréquence. La figure 145 montre les dsp des signaux obtenus précédemment. La courbe A est relative aux signaux issus de la résistance et la courbe B aux signaux obtenus à partir du capteur de biocorrosion dans la cellule d'électrochimie.

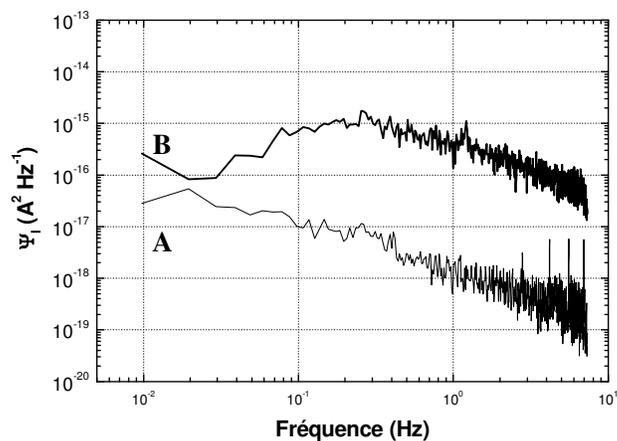


figure 145 : dsp correspondant aux enregistrements temporels mesurés sur une résistance de  $1k\Omega$  (courbe A) et à partir du capteur en conditions passivantes (courbe B)

Tout comme précédemment, une différence notable est observée : la dsp obtenue sur la résistance est plus faible que celle correspondant aux réactions se déroulant sur le capteur de biocorrosion à électrodes concentriques. Ainsi, les figures 144 et 145 montrent que les signaux d'origine électrochimique ont une différence de niveau importante par rapport au

bruit de fond mesuré sur place, ce qui assure la validité des mesures effectuées à partir du capteur.

De façon générale, les signaux de bruit électrochimique sont caractérisés par l'existence et l'amplitude de transitoires de potentiel ou de courant, ce qui permet de classer le système étudié selon deux modèles :

- quand le capteur se trouve en conditions de passivation, les signaux se caractérisent par un aspect bruité qualitativement semblable au bruit de fond. Aucun transitoire individuel n'est discernable. C'est le cas des enregistrements temporels de la courbe B en figure 144;
- quand le système est en conditions de corrosion localisée, les signaux présentent des transitoires individuels discernables qui se succèdent au cours du temps. La figure 146 montre un enregistrement composé d'une séquence de plusieurs transitoires de courant présentant une croissance brutale et une décroissance de type exponentiel.

Le comportement illustré par la figure 146 est attribué à des phénomènes de corrosion localisée, comme la rupture de la couche passive par piqûre suivie d'une repassivation de la surface.

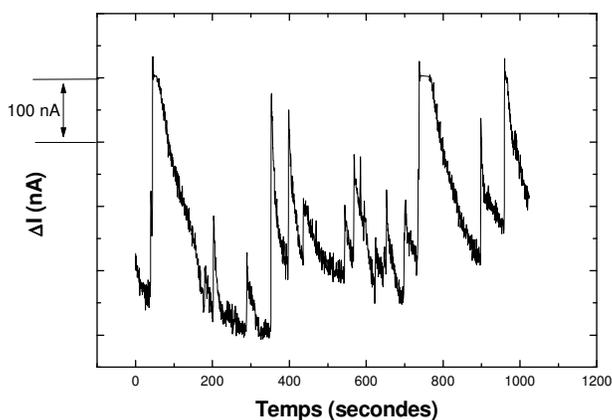


figure 146 : enregistrement temporel avec transitoires de courant de type montée brutale-chute exponentielle

L'amplitude et la constante de temps caractéristiques de ces transitoires apparaissent comme dépendantes des paramètres cinétiques associés entre autres à l'agressivité de l'électrolyte ou au potentiel de l'électrode. Compte tenu de l'importance des informations fournies par les transitoires, l'étude de la biocorrosion amorcée artificiellement va être conduite en considérant comme nouvelle technique d'investigation l'analyse du bruit électrochimique.

### 6.C - Résultats préliminaires pour une biocorrosion amorcée artificiellement sur un capteur BEC en conditions biotiques et abiotiques

Deux expériences de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur le capteur BEC (procédure définie dans le chapitre 2) sont réalisées en parallèle : la première concerne l'étude de biocorrosion en présence de bactéries sulfato-réductrices, la seconde correspond à des conditions abiotiques. Ces deux essais permettent donc une étude dans des conditions de faible ou forte corrosion.

La figure 147 présente deux enregistrements temporels obtenus avec ces deux cellules 24 heures après le début de la phase de couplage : la courbe A correspond à une biocorrosion en conditions abiotiques et la courbe B à une biocorrosion en présence de bactéries sulfato-réductrices.

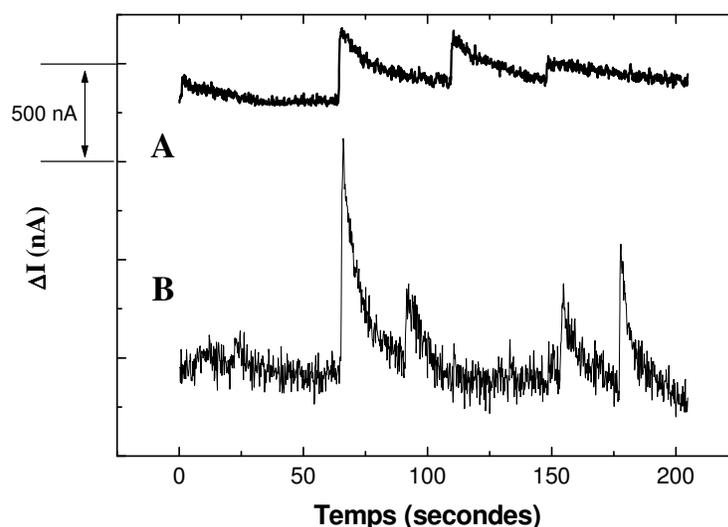


figure 147 : enregistrements temporels associés à une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions abiotiques (courbe A) et en présence de bactéries sulfato-réductrices (courbe B)

En conditions abiotiques, les transitoires ont une faible amplitude, comme le montre la courbe A. En revanche, la courbe B présente des transitoires plus marqués ainsi qu'un bruit de fond plus fort. Il est possible que ce bruit de fond soit donné par la superposition de très nombreux transitoires rapides liés à des phénomènes de corrosion (petites piqûres). Ces résultats indiquent que les bactéries participent au processus de corrosion localisée. L'allure des transitoires s'explique de façon cohérente par la présence de phénomènes de dépassivation-repassivation dus à l'apparition de piqûres sur le disque central.

Les dsp obtenues à partir de plusieurs enregistrements temporels sont données dans la figure 148. La courbe A représente le spectre obtenu dans des conditions en principe associées à la passivation des électrodes, puisque l'expérience est réalisée en environnement abiotique. La courbe B correspond à l'expérience où le processus de biocorrosion intègre une participation bactérienne.

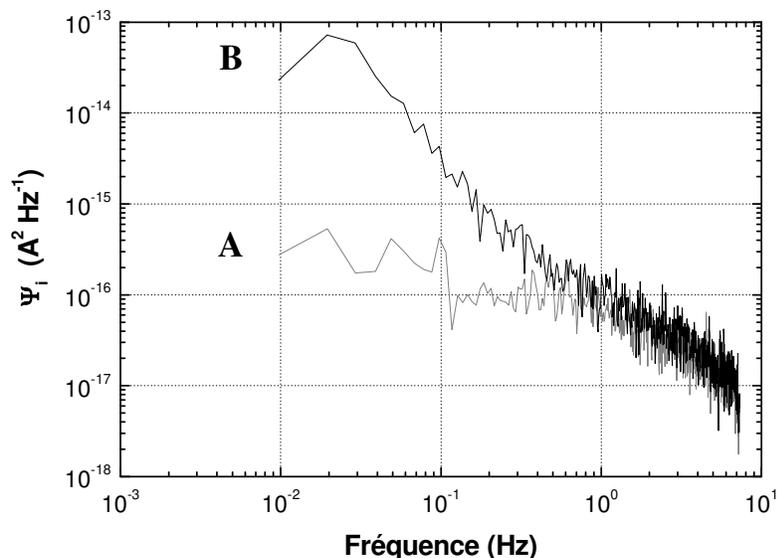


figure 148 : dsp associées à une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions abiotiques (courbe A) et en présence de bactéries sulfato-réductrices (courbe B)

Par la suite, pour l'étude de la biocorrosion d'aciers au carbone en présence de bactéries sulfato-réductrices, les expériences ont été menées en prenant en compte les différents modes d'amorçage ainsi que les différentes géométries d'électrodes.

#### **6.D - Analyse du bruit électrochimique généré lors d'expériences de biocorrosion amorcée artificiellement en conditions biotiques**

Après avoir mis au point les conditions optimales d'enregistrement des signaux, la mesure du bruit électrochimique a été effectuée selon trois protocoles typiques :

- bruits de potentiel et de courant enregistrés de façon simultanée lors d'une biocorrosion amorcée électrochimiquement sur le capteur BEC,
- bruits de potentiel et de courant enregistrés de façon simultanée lors d'une biocorrosion amorcée mécaniquement sur le capteur BEC,

- bruit de potentiel libre mesuré à partir d'un coupon métallique unique lors d'une biocorrosion amorcée mécaniquement.

### 6.D.1 - Biocorrosion amorcée électrochimiquement sur capteur BEC

Les figures 149 et 150 montrent les enregistrements temporels des fluctuations de potentiel ( $\Delta V$ ) et du courant ( $\Delta I$ ) respectivement 24 heures et 48 heures après le début de la mesure de courant de biocorrosion. Les valeurs stationnaires du courant de corrosion sont de  $0,9 \mu\text{A}$  ( $0,3 \text{ mm/an}$ ) au temps  $t=24$  heures et de  $0,6 \mu\text{A}$  ( $0,2 \text{ mm/an}$ ) au temps  $t=48$  heures, la direction du courant indiquant un comportement anodique de la part du disque central.

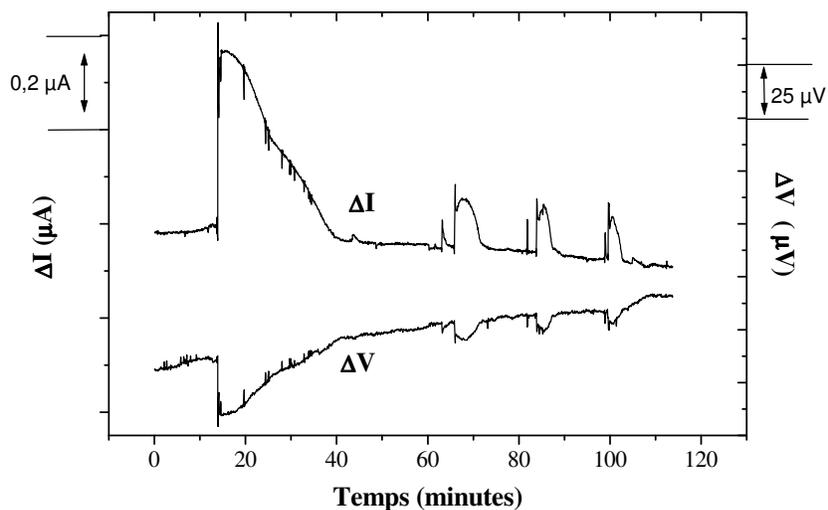


figure 149 : fluctuations de potentiel et de courant après 24 heures de mesure de corrosion lors d'une biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques

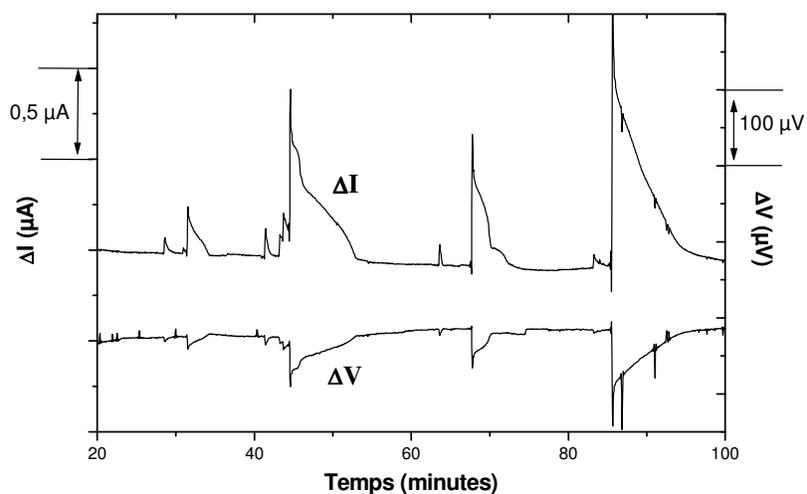


figure 150 : fluctuations de potentiel et de courant après 48 heures de mesure de corrosion lors d'une biocorrosion amorcée électrochimiquement sur capteur BEC en conditions biotiques

La première observation est que tous les transitoires identifiés dans chaque expérience de biocorrosion confirment le caractère anodique du disque central. Effectivement, les sauts du courant se déroulent toujours dans le même sens (vers le haut), ce qui montre que ce type d'amorçage de biocorrosion assure au disque central un comportement purement anodique.

Les figures montrent un comportement inversé entre les fluctuations de potentiel et de courant, indiquant une équivalence entre les informations fournies par les deux grandeurs. Ce point sera largement discuté par la suite.

De plus, une augmentation de l'amplitude des transitoires et de la fréquence de déclenchement est constatée au cours de l'expérience : ceci indique une intensification des processus de corrosion (dépassivation-repassivation) à l'interface, qui peut être associée à une augmentation de l'activité bactérienne. Le biofilm s'étant établi et ayant atteint un régime stationnaire, les capacités métaboliques sont à leur maximum. Pour vérifier cette hypothèse, un changement de milieu est effectué de façon à augmenter la quantité de nutriment disponible pour le biofilm. Le milieu FAB est remplacé par un milieu EMS dont la concentration en lactate est de 2,4 g/L. La figure 151 présente l'évolution comparée du bruit en courant avant et après le changement de milieu. Le courant de corrosion anodique sur le disque central est de  $0,3 \mu\text{A}$  ( $0,1 \text{ mm/an}$ ) après 24 heures d'injection de milieu frais, soit 96 heures de mesure de corrosion.

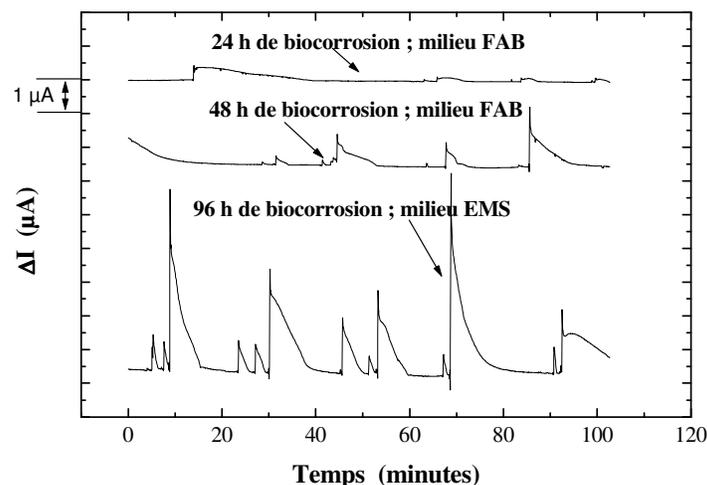


figure 151 : fluctuations de courant avec changement de milieu d'alimentation lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur capteur BEC en conditions biotiques

Une nette augmentation du bruit en courant suivant le changement du milieu est observée. Une charge plus importante de nutriment a donné lieu à une très significative intensification

de la corrosion sur le disque central. L'influence de la concentration en lactate se porte aussi bien sur l'amplification des transitoires que sur la fréquence d'apparition de ceux-ci.

L'ensemble des résultats met en évidence l'existence d'un processus de corrosion entretenu par une activité bactérienne. Cependant, même si le bruit électrochimique s'avère être une technique capable d'identifier des événements élémentaires ayant lieu sur le disque central du capteur à électrodes concentriques, une interprétation plus précise de la nature de ces transitoires demeure difficile en raison de leur forme complexe mettant en jeu souvent deux constantes de temps, comme l'illustre la figure 152 obtenue à une fréquence d'échantillonnage plus grande pour isoler un transitoire typique de courant : celui-ci présente, après un saut brutal, une décroissance de type exponentiel suivie d'une montée progressive.

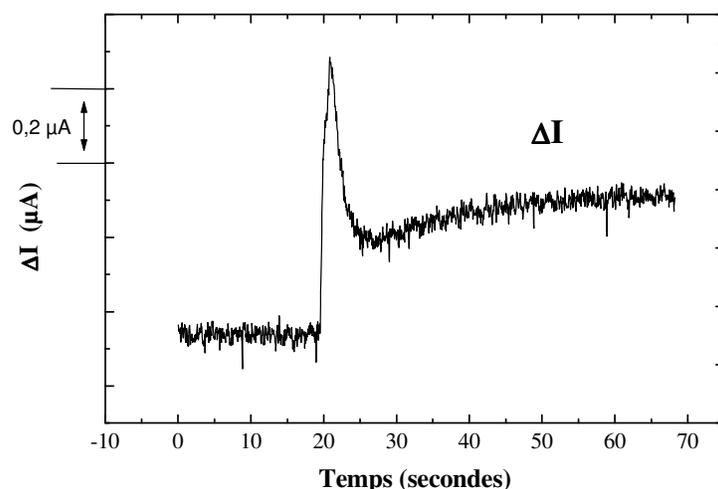


figure 152 : détail d'un transitoire de courant après 24 heures de mesure de corrosion lors d'une biocorrosion amorcée électrochimiquement sur capteur BEC en conditions biotiques

#### 6.D.2 - Biocorrosion amorcée mécaniquement sur capteur BEC

Une expérience de biocorrosion avec amorçage mécanique fut ensuite réalisée en environnement bactérien. Les variations de courant et de potentiel ont été enregistrées 24 heures après grattage du disque central (figure 153), la valeur de courant stationnaire étant alors de 0,38  $\mu A$  (0,1 mm/an) avec un comportement anodique du disque central. Les astérisques (\*) insérés dans le graphique de fluctuations de courant sont caractéristiques d'un processus anodique sur le disque central, mais, contrairement à l'expérience où l'amorçage était d'origine électrochimique, des sauts de courant vers le bas sont notés et repérés par un dièse sur la figure 153.

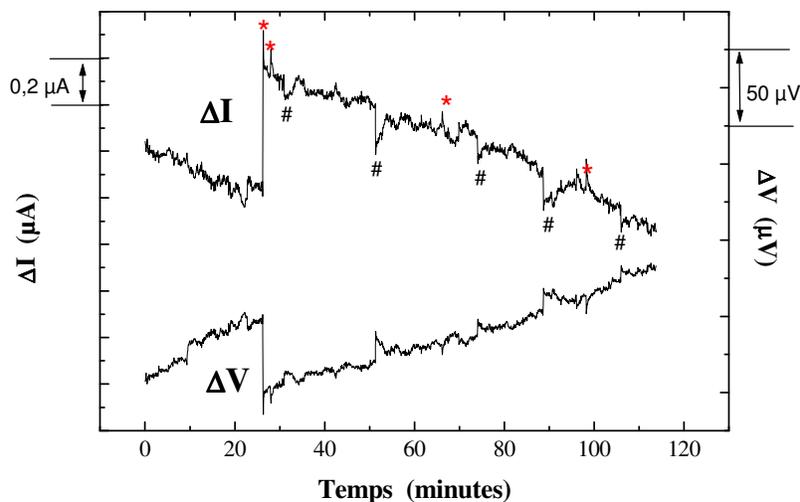


figure 153 : fluctuations de potentiel et de courant après 24 heures de mesure de courant lors d'une biocorrosion amorcée mécaniquement sur capteur BEC en conditions biotiques

Ces sauts de courant vers le bas ne peuvent être interprétés par un processus de corrosion de l'anneau externe plus important que celui du disque central car le rapport des surfaces entre l'anneau externe et le disque central implique un rapport d'impédance de l'ordre de 100 entre les deux électrodes. Il apparaît peu probable qu'un courant de corrosion généré sur l'anneau externe traverse le disque central de forte impédance et soit mesuré par le ZRA. Les fluctuations correspondantes de potentiel confirment cette hypothèse : un comportement anodique de l'anneau externe devrait donner une fluctuation de potentiel orientée vers le bas, ce qui n'est pas le cas.

Pour expliquer ces sauts de courant vers le bas par un phénomène lié au disque central, il faut se référer aux micro-environnements créés sur le disque central lors du grattage. Cette technique, bien qu'efficace, ne peut conduire à un nettoyage total de la surface du disque central, ce qui entraîne une hétérogénéité au niveau de l'électrode. Des zones peuvent conserver un dépôt (FeS ou biofilm) qui induit des perturbations, par exemple par la production de bulles d'hydrogène dans le cas d'une acidification locale de la zone non nettoyée), le départ brutal des bulles conduisant à une augmentation brutale du processus cathodique aux endroits libérés par les bulles.

Des mesures comparatives de fluctuations de courant (figure 154) ont été réalisées 48 heures après l'amorçage mécanique, puis 24 heures après avoir remplacé le milieu FAB par le milieu EMS, ce changement ayant eu lieu 72 heures après l'amorçage mécanique. Pour les différents temps d'expérience, la valeur moyenne du courant de corrosion a été relevée : 0,38  $\mu\text{A}$  après

24 heures,  $0,47 \mu\text{A}$  après 48 heures et  $0,31 \mu\text{A}$  après 24 heures d'injection de milieu EMS, soit 96 heures après l'amorçage mécanique de biocorrosion.

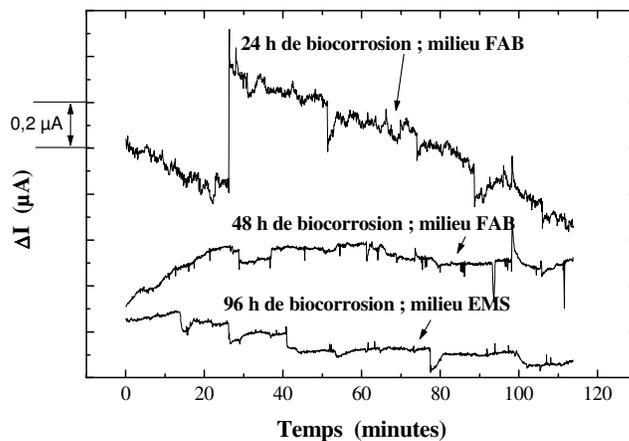


figure 154 : fluctuations de courant avant et après changement de milieu lors d'une biocorrosion amorcée mécaniquement sur capteur BEC en conditions biotiques

Une diminution de l'activité de corrosion est observée au cours du temps : la fréquence d'apparition et l'amplitude des transitoires diminuent après 48 heures de biocorrosion en milieu FAB et 96 heures en milieu EMS. De plus, les transitoires sont davantage orientés vers le bas : les processus cathodiques au niveau du disque central se développent donc au cours du temps. Une observation plus fine des fluctuations de courant mesurées 24 heures après le changement de milieu (figure 155) confirme le comportement électrochimique complexe du disque central puisque la plupart des sauts de courant sont vers le bas.

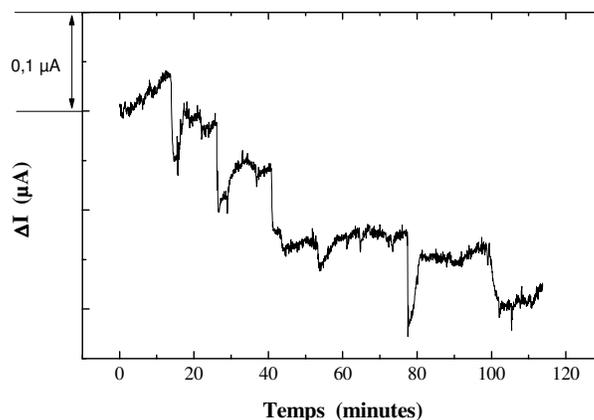


figure 155 : fluctuations de courant après changement de milieu lors d'une biocorrosion amorcée mécaniquement sur capteur BEC en conditions biotiques

Ces résultats indiquent que l'état de la surface, qui dépend certainement du mode d'amorçage employé sur le capteur BEC, est un paramètre à prendre en compte dans l'analyse du bruit

électrochimique. Le grattage du disque central pour amorcer une biocorrosion ne conduit pas à l'obtention du seul processus de dissolution métallique de cette électrode.

### 6.D.3 - Biocorrosion amorcée mécaniquement sur un coupon métallique unique

Il est intéressant de signaler que pour les deux types d'amorçage de biocorrosion, les bruits électrochimiques en courant et en potentiel évoluent de façon très similaire : les événements élémentaires se manifestent simultanément dans les fluctuations des deux grandeurs. Cette caractéristique suggère de suivre tout simplement les fluctuations du potentiel de corrosion, ce qui a été fait pour l'étude de la biocorrosion amorcée mécaniquement sur un coupon métallique. Cette configuration de mesure a comme principal intérêt la simplification de la cellule de mesure du bruit dans le cadre de la mise au point d'un capteur utilisable sur site.

Un enregistrement temporel de fluctuations du potentiel de corrosion réalisé avant l'application de l'amorçage mécanique est donné en figure 156.

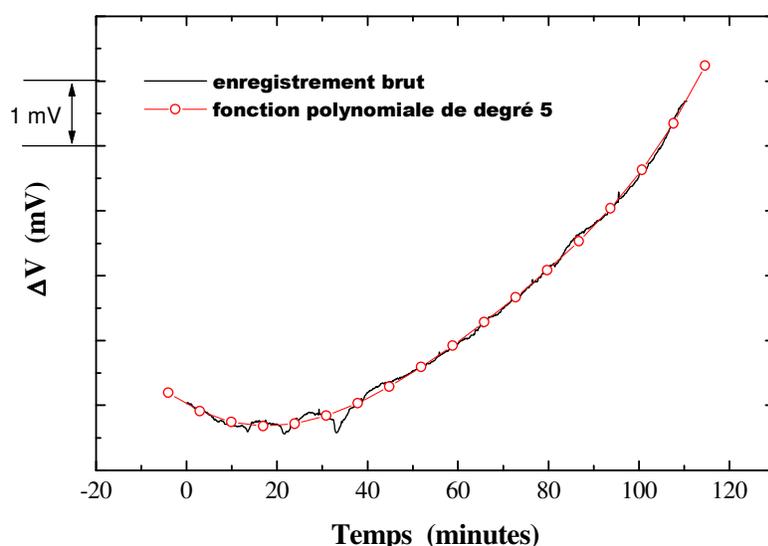


figure 156 : fluctuations de potentiel avant amorçage mécanique lors d'une expérience de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques

Lors de cette expérience, une dérive importante de la valeur continue du potentiel par rapport à l'amplitude des fluctuations  $\Delta V$  étudiées est observée. L'élimination de cette dérive est effectuée à partir d'une fonction polynomiale de cinquième degré (également représentée dans la figure 156) qui est ensuite soustraite du signal mesuré pour donner les fluctuations  $\Delta V$ . Ce traitement mathématique n'entraîne pas d'artefacts dans les courbes finales de fluctuations de potentiel de corrosion (Bertocci, 2001). Il est désormais appliqué à l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette expérience. Ainsi, la figure 157 présente l'enregistrement temporel

avant amorçage mécanique des fluctuations de potentiel de corrosion corrigées de la dérive. La détection d'un courant de biocorrosion est effectuée par cartographie (chaptire 4) : la valeur est identique en tout point du coupon et proche de  $0 \mu\text{A}$ .

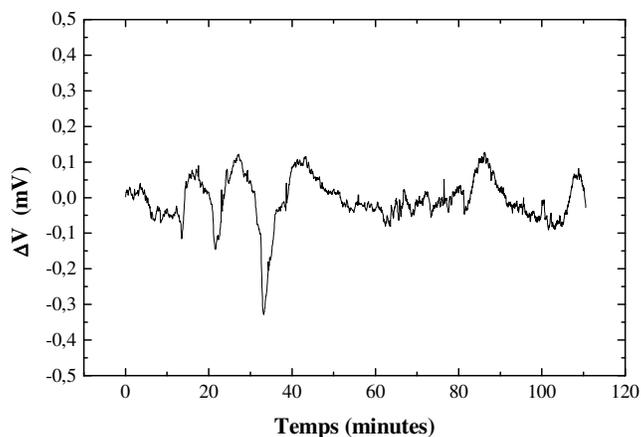


figure 157 : fluctuations de potentiel corrigées de la dérive avant amorçage mécanique lors d'une expérience de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques

A la suite de ces mesures, l'amorçage mécanique de la biocorrosion sur le coupon métallique est effectué. Les figures 158 à 161 présentent les fluctuations de potentiel de corrosion obtenues respectivement 24 heures, 96 heures et 192 heures après grattage du coupon. Les courants de corrosion ont été mesurés par cartographie et indiquent qu'à la suite du grattage du coupon, le courant a pour valeur  $5,8 \mu\text{A}$ . Après 24 heures, ce courant est de  $7,9 \mu\text{A}$  puis de  $3,3 \mu\text{A}$  et de  $1,8 \mu\text{A}$  après respectivement 96 heures et 192 heures. Ces valeurs de courant sont représentatives d'un comportement anodique de la zone grattée du coupon lors de l'amorçage mécanique.

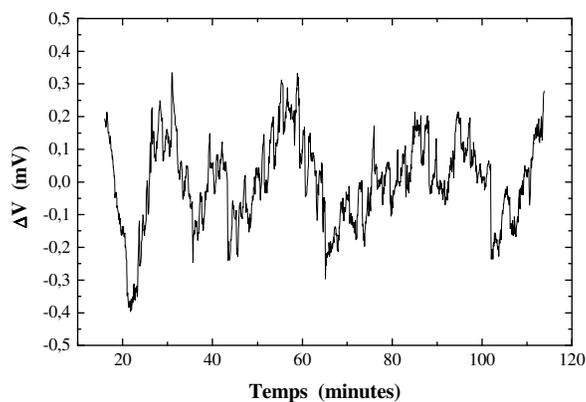


figure 158 : fluctuations de potentiel corrigées de la dérive après amorçage mécanique lors d'une expérience de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques

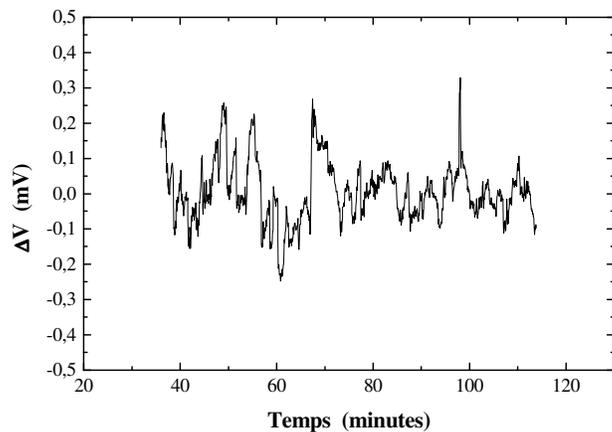


figure 159 : fluctuations de potentiel corrigées de la dérive 24 heures après amorçage mécanique lors d'une expérience de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques

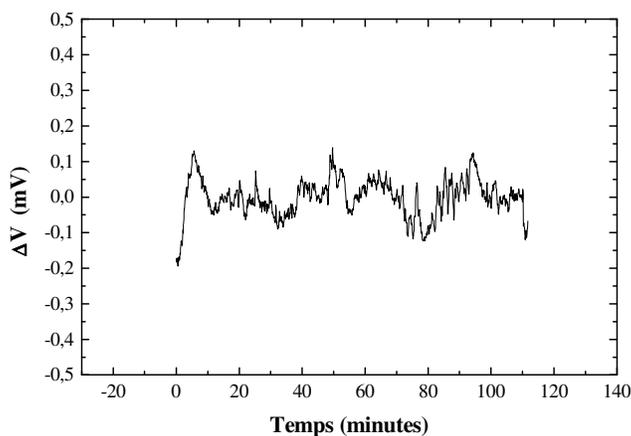


figure 160 : fluctuations de potentiel corrigées de la dérive 96 heures après amorçage mécanique lors d'une expérience de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques

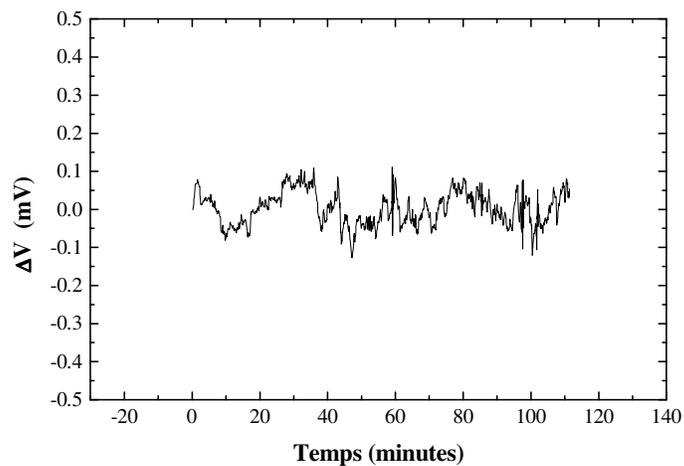


figure 161 : fluctuations de potentiel corrigées de la dérive 192 heures après amorçage mécanique lors d'une expérience de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques

Malgré une nette intensification du bruit électrochimique juste après l'arrachage du biofilm, l'amplitude du signal enregistré devient de moins en moins importante au cours du temps d'expérience alors que le courant moyen de dissolution du coupon reste élevé.

Ce comportement général peut être comparé à celui obtenu lors de l'expérience de biocorrosion réalisée sur un capteur à électrodes concentriques avec un amorçage mécanique. Dans les deux cas, des processus autres que de biocorrosion sont observés sur la région grattée et le bruit généré par ce type de corrosion diminue avec le temps. Les mesures de fluctuations de potentiel ne constituent pas un bon indicatif de l'existence du processus de biocorrosion et de son intensité sur un coupon métallique, probablement à cause de la grande surface du coupon devant celle de la zone grattée.

Pour confirmer cette hypothèse, 15 mL d'eau de Javel à 20 ppm sont injectés dans la cellule sans interrompre la circulation du milieu d'alimentation. L'activité bactérienne est fortement inhibée, voire éliminée. La cartographie 24 heures après l'injection du biocide (chapitre 4) indique qu'aucune zone du coupon ne présente de caractère franchement anodique ou cathodique : le courant a une intensité très faible en tout point de l'électrode.

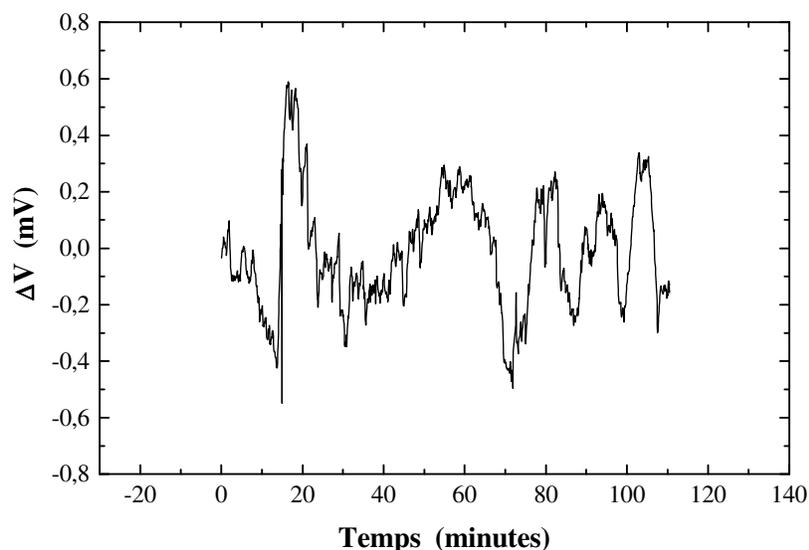


figure 162 : fluctuations de potentiel corrigées de la dérive 24 heures après injection de biocide lors d'une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur coupon métallique en conditions biotiques

L'enregistrement temporel du bruit de potentiel correspondant (figure 162) montre des fluctuations plus importantes que celles obtenues avant injection, ce qui est probablement dû à un accroissement de la corrosion généralisée du coupon provoqué par les ions  $\text{Cl}^-$  contenus dans le biocide. Il semble donc évident que le diagnostic de l'existence de processus de

biocorrosion basé sur des mesures de fluctuations de potentiel de corrosion ne constitue pas une technique sûre et efficace lorsqu'elle est appliquée au suivi de la biocorrosion sur un coupon unique introduit dans une installation industrielle.

### **6.E - Conclusions**

Les résultats présentés précédemment permettent de conclure sur l'intérêt d'utiliser la technique du bruit électrochimique pour des études fondamentales de la biocorrosion ou un suivi au cours du temps. Rappelons que les expériences ont été réalisées soit sur un capteur BEC, soit sur un coupon métallique, le métal étant un acier au carbone dans les deux cas. La biocorrosion a été amorcée par voie électrochimique ou mécanique, dans des conditions stériles ou en présence de bactéries.

Le mode d'amorçage est un paramètre important dans cette étude. Seul l'amorçage électrochimique permet de localiser parfaitement le départ et le maintien d'une piqûre de corrosion sur le disque central : l'analyse du bruit électrochimique en courant et en potentiel est en effet parfaitement représentative de phénomènes de corrosion localisée sur l'ensemble du disque central. En revanche, l'amorçage mécanique engendre l'apparition d'autres phénomènes, le grattage laissant des parcelles de biofilm ou de produits de corrosion sur le disque central. La présence de biofilm peut, par confinement de certaines régions du disque, entraîner une acidification locale, conduisant à la production de bulles d'hydrogène dont le départ apporte une contribution non négligeable au bruit électrochimique.

Le temps de maintien en solution et l'apport de nutriments supplémentaires et les conséquences sur les processus de biocorrosion dépendent également du mode d'amorçage. Une augmentation du phénomène de biocorrosion, qui se traduit par un accroissement de l'amplitude et de la fréquence d'apparition des pics caractéristiques de la corrosion localisée du disque central, est observée pour l'amorçage électrochimique. Le bruit observé après grattage mécanique tend à diminuer au cours du temps, y compris après apport de nutriments, ce qui s'explique probablement par le fait que les phénomènes de corrosion ne sont pas limités à la zone grattée du disque.

En conclusion, l'analyse du bruit électrochimique ne semble pas adaptée à l'évaluation de la biocorrosion sur site par coupon unique car les fluctuations de potentiel libre d'un coupon ne peuvent indiquer un amorçage de piqûre étant donné le grand rapport de surface entre la piqûre et le coupon. Il faut cependant remarquer que pour le capteur BEC, c'est le rapport de

surfaces anneau externe/disque central qui permet de suivre dans le bruit électrochimique les phénomènes se déroulant sur le disque.

Plusieurs perspectives s'ouvrent alors pour la configuration des électrodes susceptibles de permettre un suivi de biocorrosion par l'analyse du bruit :

- utiliser deux coupons de géométrie identique couplés par un ZRA pour suivre les fluctuations simultanées de courant et potentiel. L'analyse des transitoires de courant devrait permettre de détecter l'apparition de piqûres sur les coupons car, pour des coupons de même surface, la moitié du courant généré par une piqûre traverse la solution et est mesurée par le ZRA (Aballe et al., 2000) ;
- si la sensibilité du montage précédent s'avérait insuffisante pour détecter l'apparition de petites piqûres, l'idée d'utiliser deux coupons de tailles différentes serait à considérer pour se retrouver dans les conditions d'utilisation du capteur BEC.

**CONCLUSIONS  
GENERALES**

Au terme de cette étude, les nombreux résultats conduisent à des conclusions qui considèrent les différents aspects abordés pour une meilleure compréhension de la biocorrosion des aciers au carbone par des bactéries sulfato-réductrices. Ces conclusions sont utiles tant pour une application du capteur de biocorrosion au niveau industriel que pour une investigation fondamentale en laboratoire. Ainsi, pour un suivi de biocorrosion sur site industriel :

- le capteur à électrodes concentriques coplanaires constitue un outil performant pour la détection, le suivi et l'évolution d'un phénomène de biocorrosion en milieu industriel ;
- cette performance est obtenue selon deux méthodes d'amorçage de biocorrosion : un conditionnement électrochimique ou un grattage mécanique appliqué au capteur permet l'obtention d'un processus de biocorrosion par piqûre. Par la suite, ce courant de corrosion initial est maintenu par l'activité bactérienne environnante ;
- une séparation des surfaces anodiques et cathodiques est réalisée par l'application de protocoles expérimentaux clairement définis dans ce travail sur un capteur à électrodes multiples. Ceci autorise une analyse approfondie des processus mis en jeu lors d'un phénomène de corrosion influencée microbiologiquement.

Ce dernier point a d'ailleurs fait l'objet d'investigations électrochimiques. Les études réalisées en laboratoire concluent que :

- lorsque le phénomène est amorcé sur un coupon métallique, la biocorrosion ne peut être évaluée par la seule mesure de paramètres électrochimiques globaux : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique donne une indication sur l'état de la surface métallique, l'analyse du bruit électrochimique nécessite une instrumentation plus développée pour distinguer les contributions du processus de biocorrosion ; en revanche, la cartographie de densité de courant est suffisante pour une investigation locale de la biocorrosion en déterminant les zones anodiques et cathodiques.
- l'utilisation du capteur à électrodes concentriques à titre fondamental apporte des informations à la compréhension du mécanisme de biocorrosion : l'influence de l'activité bactérienne sur le courant de corrosion, la définition possible de constantes de temps de réactions et la sous-estimation du courant de biocorrosion.
- le film de sulfure de fer, résultant de l'interaction entre le processus électrochimique et le métabolisme bactérien, est un facteur important dans l'amorçage et le maintien de la corrosion influencée microbiologiquement. Cette caractéristique découle du pouvoir

ennoblissant, créant une hétérogénéité de propriétés physico-chimiques et électrochimiques à la surface du métal et conduisant à la création de cellules électrochimiques actives (dissolution) ;

- la biocorrosion apparaît sur une zone dépourvue de sulfure de fer, résultat d'une protection cathodique ou d'un arrachage du biofilm et des produits de corrosion. Sur site, cet arrachage peut être accidentel, ce qui expliquerait alors le caractère aléatoire de la biocorrosion.

La biocorrosion doit être considérée comme un événement statistiquement improbable car son amorçage est la conséquence d'une transformation accidentelle des conditions physico-chimiques. La corrosion généralisée présente lors de l'établissement du biofilm, peut être remplacée localement par une corrosion sévère par piqûre qui entraînera alors une détérioration importante de la structure métallique.

A la suite de ce travail, les perspectives seront d'étudier la corrosion influencée microbiologiquement en présence de consortia bactériens, incluant des bactéries aérobies et anaérobies, et de considérer des milieux expérimentaux plus variés. Ces études électrochimiques (par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, par Analyse du Bruit Electrochimique, ...) seront alors réalisées sur le capteur de biocorrosion à électrodes concentriques et permettront d'avancer dans la modélisation des phénomènes naturels.

REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES,  
LISTE DES SYMBOLES ET  
ABREVIATIONS,  
LISTE DES FIGURES ET  
TABLEAUX

---

## Références bibliographiques

### - A

Aballe A. and Huet F. (2000), 'Partition of current fluctuations in noise resistance measurements', *Electrochemical Society Proceedings 2000*, 24, 206

Aballe A., Bautista A., Bertocci U. and Huet F. (2001), 'Measurement of the noise resistance for corrosion applications', *Corrosion*, 57, 1

Acosta C.A., Salvarezza R.C., Videla H.A. and Arvia A.J. (1984), 'Electrochemical behavior of mild steel in sulfide and chloride containing solutions', in *Passivity of Metals and Semiconductors*, Froment M., Editor, 387

Alberts B., Bray D., Lewis J., Raff M., Roberts K. and Watson J.D. (1990), 'Molecular biology of the cell', Garland Publishing, New York

Amirudin A. and Thierry D. (1995), 'Comparative evaluation of alkyd, bituminous, and epoxy paints on steel in chloride media by impedance spectroscopy', *Brit. Corros. J.*, vol. 26 (3), 195

Annergren I., Thierry D., and Zou F. (1997), 'Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying pitting corrosion on stainless steels', *J. of Electrochem. Soc.*, 144 (4), 1208

ASTM (1981), Recent Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, Standard G3, ASTM, Philadelphia

ASTM (1982), Polarization Practice for Standard Reference. Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Polarization Measurements, Standard G5, ASTM, Philadelphia

### - B

Bates S.J., Gosden S.R. and Sargeant D.A. (1989), 'Design and development of scanning reference electrode technique for investigation of pitting corrosion in EV448 gas turbine disc steel', *Mater. Sci. Technol.*, 5, 356

Bayet E., Huet F., Keddam M., Ogle K., and Takenouti H (1997), 'A novel way of measuring local electrochemical impedance using a single vibrating probe', *J. Electrochem. Soc.*, **144 (4)**, L87

Bayet E., Huet F., Keddam M., Ogle K and Takenouti H. (1998), 'Adaptation of the Scanning Vibrating Electrode Technique to ac mode: Local Electrochemical Impedance Measurement', *Electrochemical Methods in Corrosion Research VI*, Bonora P.L. and Deflorian F., Editors, Materials Science Forum, Trans Tech Publications, Trento, vol. 289-292, 57

Bayet E., Huet F., Keddam M., Ogle K. and Takenouti H. (1999), 'Local electrochemical impedance measurement: scanning vibrating electrode technique in ac mode', *Electrochim. Acta*, AA, 4117

Beardwood E.S. (1995), 'Modelling and performance monitoring of biofilms', in *Corrosion/95*, paper No. 201, NACE International, Houston, TX

Beech I. (1996), 'The potential use of atomic force microscopy for studying corrosion of metals in the presence of bacterial biofilms: an overview', *International Biodeterioration and Biodegradation*, 37 (3-4), 141

Bertocci U., Huet F., Nogueira R.P. and Rouseau P. (2001), 'Drift Removal for PSD Calculation', *Corrosion 2001 NACE*, Paper 01261

Blanc G., Epelboin I., Gabrielli C. and Keddam M. (1977), 'Electrochemical noise generated by dissolution of diffusion process', *J. Electroanal. Chem.*, 75, 97

Blunn G. (1986), 'Biological fouling of copper and copper alloys', in *Biodeterioration 6*, Barry S., Houghton D.R., Llewellyn G.C. and O'Rear C.E., Editors, CAB International, London, 576

Bockris J.O.M. and Reddy A.K.N. (1970), 'Some electrochemical systems of technological interest', in *Modern Electrochemistry*, Macdonald, London, Chapter 11

Booth G.H. and Tiller A.K. (1960), 'Polarization studies of mild steel in cultures of sulphate-reducing bacteria', *Transactions of the Faraday Society*, 56, 1689

Booth G.H. and Tiller A.K. (1962a) 'Polarization studies of mild steel in cultures of sulphate-reducing bacteria. Part 2. Thermophilic organisms', *Transactions of the Faraday Society*, 58, 110

Booth G.H. and Tiller A.K. (1962b) 'Polarization studies of mild steel in cultures of sulphate-reducing bacteria. Part 3. Halophilic organisms', *Transactions of the Faraday Society*, 58, 2510

Booth G.H. (1971), 'Microbiological corrosion', Mills and Boon Limited, London

Borenstein S.W., and Licina G.J. (1995), 'Monitoring and inspecting biofouled surfaces', *Microbial Corrosion*, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International EFC Workshop, Tiller A.K. and C.A.C. Sequeira, Editors, EFC Publications N°15, The Institute of Materials

Brennenstuhl A.M. (1993), 'Service water electrochemical monitoring development at Ontario Hydro', in *Corrosion Control for low-cost Reliability*, T. NACE, 6, p. 4102

Brock T.D. and Madigan M.T. (1991), 'Biology of microorganisms', 6<sup>th</sup> edition, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ

## - C

Campaignolle X., Luo J.S., Bullen J., White D.C., Guezennec J. and Crolet J.L. (1993), 'Stabilization of localized corrosion of carbon steel by sulphate-reducing bacteria', in *Corrosion/93*, paper No. 302, NACE International, Houston, TX

Campaignolle X., Festy D. and Crolet J.L. (1997a), 'A search for risk factors involved in the carbon steel corrosion induced by sulfidogenic bacteria', *Aspects of Microbially Induced Corrosion*, Thierry D., Editor, EFC Publications, The Institute of Materials, 22

Campaignolle X. and Crolet J.L. (1997b), 'Method for studying stabilizations of localized corrosion on carbon steel by sulphate-reducing bacteria', *Corrosion*, 53 (6)

Campaignolle X. (1997), 'Etude des facteurs de risque de la corrosion bactérienne des aciers au carbone induite par les bactéries anaérobies sulfurogènes', Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse

Chalut J., d'Arsie L., Bodkin P.M. and Stodolka C. (1995), 'Identification of cooling water biofilms using a novel ATP monitoring technique and their control with the use of biodispersants', in *Corrosion/95*, paper No. 211, NACE International, Houston, TX

- Chamberlain A.H.L. and Garner B.J. (1988), 'The influence of iron content on the biofouling resistance of 90/10 copper-nickel alloys', *Biofouling*, 1, 79
- Chantereau J. (1980), 'Corrosion Bactérienne. Techniques et Documentation', 2<sup>nd</sup> edition, Paris
- Characklis W.G. (1981), 'Fouling biofilm development : a process analysis', *Biotechnology and Bioengineering*, 23,1923
- Characklis W.G. and Cooksey K.E. (1983), 'Biofilms and microbial fouling', *Advances in Applied Microbiology*, 29, 93
- Characklis W.G. (1986), 'Influence of microbial films on industrial processes', in Proceedings Argentine-USA Workshop on Biodeterioration (CONICET-NSF), Videla H.A., Editor, Aquatec Quimica S.A., Sao Paulo, Brazil, 181
- Characklis W.G. and Marshall K.C. (1990a), 'Biofilms : a basis for an interdisciplinary approach', in *Biofilms*, Characklis W.G. and Marshall K.C., Editors, Wiley Interscience, New York, Chapter 1
- Characklis W.G. (1990b), 'Laboratory biofilm reactors', in *Biofilms*, Characklis W.G. and Marshall K.C., Editors, Wiley Interscience, New York, Chapter 3
- Characklis W.G. (1990c), 'Microbial fouling control', in *Biofilms*, Characklis W.G. and Marshall K.C., Editors, Wiley Interscience, New York, Chapter 15
- Chen G., Palmer R.J. and White D.C. (1997), 'Instrumental analysis of microbiologically influenced corrosion', *Biodegradation*, 8, 189
- Chumkhunthod P., Schraft H. and Griffiths M.W. (1998), 'Rapid monitoring method to assess efficacy of sanitizers against *Pseudomonas putida* biofilms', *Journal of Food Protection*, 61 (8), 1043
- Cord-Ruwisch R. and Widdel F. (1986), 'Corroding iron as a hydrogen source for sulphate reduction in growing cultures of sulphate-reducing bacteria', *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 25, 169
- Costello J.A. (1974), 'Cathodic depolarization by sulphate-reducing bacteria', *South Africa Journal of Science*, 70, 202
- Costerton J.W., Geesey G.G. and Cheng K.C. (1978), 'How bacteria stick', *Scientific American*, 238,86
- Costerton J.W. (1984), 'The formation of biocide-resistant biofilms in industrial, natural and medical systems', *Developments in Industrial Microbiology*, 25, 363
- Costerton J.W. and Geesey G.G. (1986), 'The microbial ecology of surface colonization and of consequent corrosion', in *Biologically Induced Corrosion*, Dexter S.C., Editor, NACE-8, NACE International, Houston, TX, 223
- Costerton J.W. (1994), 'Structure of biofilms', in *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*, Geesey G.G., Lewandowski Z. and Flemming H.C., Editors, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1
- Cragolino G.A. and Tuovinen O.H. (1984), 'The role of sulphate-reducing and sulphur-oxidizing bacteria in the localized corrosion of iron-base alloys. A review', *International Biodeterioration*, 20, 9
- Crolet J.L., Daumas S. and Magot M. (1993), 'pH regulation by sulphate-reducing bacteria', in *Corrosion/93*, paper No. 303, NACE International, Houston, TX

Crolet J.L. and Magot M. (1995), 'Observations of non-SRB sulfidogenic bacteria from oilfield production facilities', in *Corrosion/95*, paper No. 188, NACE International, Houston TX

Cullimore D.R., Alford G.W., Abiola A.T., Reihl J. and Naqvi K. (1993), 'Method and apparatus for the determination of fermentative analytic cultured activities', US5187072, USA

## - D

Daaland A. (1996), 'Modelling of local corrosion attacks on a plate geometry for developing the FSM technology', *Insight-Northampton-Including European Issues*, 38 (12), 872

Davis J.B. (1967), 'Petroleum microbiology', Elsevier Publishing Co., New York, Chapter 10

De Beer D., Srinivasan R. and Stewart P.S. (1994), 'Direct measurement of chlorine penetration into biofilms during disinfection', *Applied and Environmental Microbiology*, 60, 4339

Deront M., Samb F.M., Adler N. and Peringer P. (1998), 'Biomass growth monitoring using pressure drop in a cocurrent biofilter', *Biotechnology and Bioengineering*, 60 (1), 97

Dexter S.C. and Gao G.Y. (1987), 'The effect of seawater biofilms on corrosion potential and oxygen reduction of stainless steel', in *Corrosion/87*, paper No. 377, NACE International, Houston TX

Dexter S.C. and Gao G.Y. (1988), 'Effects of seawater biofilms on corrosion potential and oxygen reduction of stainless steel', *Corrosion*, 44, 717

Dexter S.C., Duquette D.J., Siebert O.W. and Videla H.A. (1991), 'Use and limitations of electrochemical techniques for investigating microbiological corrosion', *Corrosion*, 47, 308

Dexter S.C. (1995a), 'Effect of biofilms on marine corrosion of passive alloys', in *Bioextraction and Biodeterioration of Metals*, Gaylarde C.C. and Videla H.A., Editors, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., Chapter 5

Dexter S.C. (1995b), 'Microbiological effects', *Corrosion, Tests and Standards, Application and Interpretation*, Robert Baboian, Editor, ASTM Manual Series, MNL 20

Dowling N.J.E., Guezennec J. and White D.C. (1987), 'Methods for insight into mechanisms of microbially influenced corrosion', in *Biodeterioration 7*, Houghton D.R., Smith R.N. and Eggins H.O.W., Editors, Elsevier Applied Science, London, 404

Dowling N.J.E., Guezennec J., Lemoine L., Tunlid A. and White D.C. (1988), 'Analysis of carbon steels affected by bacteria using electrochemical impedance and direct current techniques', *Corrosion*, 44 (12), 869

Duquette D.J. (1996), 'Electrochemical techniques for evaluation of microbiologically influenced corrosion processes. Advantages and disadvantages', in *Argentine-USA Workshop on Biodeterioration (CONICET-NSF)*, Videla H.A., Editor, Aquatec Quimica S.A., Sao Paulo, Brazil, 15

## - E

Eden D.A., Hladky K., John D.G. and Dawson J.L. (1986), 'Electrochemical noise – Simultaneous monitoring of potential and current noise signals from corrosion electrodes', *Corrosion/86*, paper N°274, NACE International, Houston, TX

Edyvean R.G.J. and Terry L.A. (1983), 'Polarization studies of 50D steel in cultures of marine algae', *International Biodeterioration Bulletin*, 19, 1

Edyvean R.G.J. and Videla H.A. (1991), 'Biological corrosion', *Interdisciplinary Science Reviews*, 16, 267

## - F

Fleishmann M., Labram M., Gabrielli C. and Sattar A. (1980), 'The measurement and interpretation of stochastic effects in electrochemistry and bioelectrochemistry', *Surface Science*, 101, 583

Flemming H.C. (1996), 'Old and new methods for biofilm monitoring', in *Interaction of Microbial systems with Industrial Materials*, Hungary, C. 511

## - G

Gabrielli C., Ksouri M. and Wiart R (1978), 'Electrocrystallization noise ; a phenomenological model', *J. Electroanal. Chem.*, 86, 233

Gabrielli C., Huet F., Keddou M., Macias A. and Sahar A. (1989), 'Potential drops due to attached bubble on a gas-evolving electrode', *Journal of applied electrochemistry*, 19, 617

Gaylarde C.C. and Videla H.A. (1987), 'Localized corrosion induced by a marine *Vibrio*', *International Biodeterioration*, 23, 91

Geesey G.G. (1982), 'Microbial exopolymers : ecological and economic considerations', *American Society for Microbiology News*, 48, 9

Gilbert P.D. and Herbert B.N. (1987), 'Monitoring microbial fouling in flowing systems using coupons', in *Industrial Microbiological Testing*, Hopton J.W. and Hill E.C., Editors, Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K., 79

Guiamet P.S. and Videla H.A. (1987), 'Protective action of *Serratia marcescens* in relation to the corrosion of aluminum and its alloys', in *Biodeterioration Research I*, Llewellyn G.C. and O'Rear C.E., Editors, Plenum Press, New York, 275

Guillaume I., Croissant M., Grimadeau J., Valensi G. and Brison J. (1974), 'Conditions d'immunité et de corrosion de l'aluminium dans un milieu bactérien doux et marin', *Corrosion Science*, 14, 321

## - H

Hamilton W.A. (1985), 'Sulfate-reducing bacteria and anaerobic corrosion', *Annu. Rev. Microbiol.*, 39, 195

Hamilton W.A. and Maxwell S. (1986), 'Biological and corrosion activities of sulphate-reducing bacteria within natural biofilms', in *Biologically Induced Corrosion*, Dexter S.C., Editor, NACE-8, NACE International, Houston, TX, 131

Hamilton W.A. (1991), 'Sulphate-reducing bacteria and their role in biocorrosion', in *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*, Flemming H.C. and Geesey G.G., Editors, Springer-Verlag, Berlin, 187

Hardy J.A. and Brown J.L. (1984), 'The corrosion of mild steel by biogenic sulfide films exposed to air', *Corrosion*, 40, 650

Herbert-Guillou D. (2000), 'Détection d'un biofilm et mesure de son épaisseur par des techniques électrochimiques. Développement d'un capteur', Thèse de doctorat de l'université de Paris VI

Hilbert L.R. (2000), 'Monitoring microbially influenced corrosion', thèse de doctorat de la Technical University of Denmark

Hilbert L.R. (1995), 'Mikrobiel korrosion af stål ved sulfatreducerende bakterier', Masters thesis, Technical University of Denmark

Horvath J. (1960), 'Contributions to the mechanism of anaerobic microbiological corrosion', *Acta Clinica Hungarica*, 25, 65

Howsam P. and Tyrrel S. (1989), 'Diagnosis and monitoring of biofouling in enclosed flow systems – experience in groundwater systems', *Biofouling*, 1 (4), 348

Huang H.H., Tsai W.T. and Lee J.T. (1996), 'Electrochemical behaviour of A516 carbon steel in solutions containing hydrogen sulphide', *Corrosion*, 52, 9

Hubrecht J., Chen J.F., Bogaerts W.F. and Zheng J.H. (1986), 'Detection and monitoring of MIC and fouling by means of electrochemical noise technique and electrochemical impedance spectroscopy', in *Interaction of Microbial Systems with Industrial Material*, Hungary, C. 511, p.72

Huet F., Bertocci U., Gabrielli C. and Keddah M. (1997), 'Noise measurement in corrosion', in *Proceedings Corrosion/97*, Research topical symposia, Houston, TX

## - I

Issacs H.S. and Kendig M.W. (1980), 'Determination of surface inhomogeneities using a scanning probe impedance technique', *Corrosion*, 36, 269

Isaacs H.S. and Vyas B. (1981), in *Electrochemical Corrosion Testing*, Mansfeld F. and Bertocci U., Editors, p.3-33, STP 727, *American Society for Testing and Materials*, ASTM, Philadelphia, PA

Isaacs H.S. (1987), 'The use of scanning vibrating electrode technique for detecting defects in ion vapor-deposited aluminum on steel', *Corrosion*, 43, 594

Isaacs H.S. (1988a), 'Initiation of stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in dilute thiosulfate solution', *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2180

Isaacs H.S. (1988b), 'The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique', *Corros. Sci.*, 28 (6), 547

Iverson W.P. and Heverly L.F. (1984), 'Electrochemical noise as an indicator of anaerobic corrosion', in *Proc. of the Symposium on Nondestructive Testing and Electrochemical Methods of Monitoring Corrosion in Industrial Plants*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA

Iverson W.P., Olson G.J. and Heverly L.F. (1986a), 'The role of phosphorous and hydrogen sulfide in the anaerobic corrosion of iron and the possible detection of this corrosion by an electrochemical noise technique', in *Biologically Induced Corrosion*, Dexter S.C., Editor, NACE-8, NACE International, Houston, TX, 154

Iverson, W.P. and Heverly L.F. (1986b), 'Electrochemical noise as an indicator of anaerobic corrosion', *Corrosion Monitoring in Industrial Plants Using Non-destructive Testing and Electrochemical Methods*, ASTM STP 908, Moran G.C. and Labine P., Editors, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 459

---

**- J**

Jack T.R., Rogoz E., Bramhill B. and Roberge P.R. (1994), 'The characterization of sulfate-reducing bacteria in heavy oil waterflood operations', *Microbiologically Influenced Corrosion Testing*, ASTM STP 1232, Kearns J.F. and Little B.J., Editors, ASTM

Jaffe L.F. and Nuticelli R. (1974), 'An ultrasensitive vibrating probe for measuring steady electrical currents', *J. Cell. Bio.*, 63, 614

Johnsen E. and Bardal E. (1986), 'The effect of microbiological slime layer on stainless steel in natural seawater', in *Corrosion/86*, paper No. 227, NACE International, Houston, TX

**- K**

Kashara K. and Kajiyama F. (1985), 'Role of sulfate reducing bacteria in the localized corrosion of buried pipes', in *Biologically Induced Corrosion*, Dexter S.C., Editor, Proceedings of the International Conference on Biologically Induced Corrosion, NACE

Kearns J.R., Scully J.R., Roberge P.R., Reichert D.L. and Dawson J.L. (1996), Editors, ASTM STP 1277, 'Electrochemical noise measurement for corrosion applications', West Conshohocken, PA

Kennedy J.F., Barker S.A. and Humphreys J.D. (1976), 'Microbial cells living immobilized on metal hydroxides', *Nature*, 261, 242

Keresztes Z., Telegdi J., Beczner J. and Kálmán E. (1998), 'The influence of biocides on the Microbiologically Influenced Corrosion of mild steel and brass', *Electrochimica Acta*, 43 (1-2), 77

King R.A. and Miller J.D.A. (1971), 'Corrosion by sulphate-reducing bacteria', *Nature*, 233, 491

King R.A., Miller J.D.A. and Smith J.S. (1973a), 'Corrosion of mild steel by iron sulfides', *Br. Corros. J.*, 8, 137

King R.A., Miller J.D.A. and Wakerley D.S. (1973b), 'Corrosion of mild steel in cultures of sulfate-reducing bacteria : effect of changing the soluble iron concentration during growth', *Br. Corros. J.*, 8, 89

King R.A., Dittmer C.K. and Miller J.D.A. (1976), 'Effect of ferrous iron concentration on the corrosion of iron in semicontinuous cultures of sulfate-reducing bacteria', *Br. Corros. J.*, 8, 105

Korber D.R., James G.A. and Costerton J.W. (1994), 'Evaluation of fleroxacin activity against established *Pseudomonas fluorescens* biofilms', *Advances in Applied and Environmental Microbiology*, 60, 1663

**- L**

Le Bozec N. (2000), '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 l'Université de Bretagne Occidentale, spécialité Chimie Fine

Lee W.C. and Characklis W.G. (1991), 'Anaerobic corrosion processes of mild steel in the presence and absence of anaerobic biofilms', in *Biodeterioration and Biodegradation 8*, Rossmore H.W., Editor, Elsevier Applied Science, London, 89

- Lee W.C., Lewandowski Z., Okabe S., Characklis W.G. and Avci R. (1992), 'Corrosion of mild steel underneath aerobic biofilms containing sulphate-reducing bacteria', in *Corrosion/92*, paper No. 190, NACE International, Houston, TX
- Lee W.C. and Characklis W.G. (1993a), 'Corrosion of mild steel under anaerobic biofilms', *Corrosion*, 49, 186
- Lee W.C., Lewandowski Z., Okabe S., Characklis W.G. and Avci R. (1993b), 'Corrosion of mild steel underneath aerobic biofilms containing sulphate-reducing bacteria, Part I: at low dissolved oxygen concentration', *Biofouling*, 7, 197
- Lee W.C., Lewandowski Z., Nielsen P.H., Morrison M., Characklis W.G. and Avci R. (1993c), 'Corrosion of mild steel underneath aerobic biofilms containing sulphate-reducing bacteria, Part II: at high dissolved oxygen concentration', *Biofouling*, 7, 217
- Lee W.C., Lewandowski Z., Characklis W.G. and Nielsen P.H. (1994), 'Microbial corrosion of mild steel in a biofilm system', in *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*, Geesey G.G., Lewandowski Z. and Flemming H.C., Editors, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 205
- Lee W., Lewandowski Z., Nielsen P.H. and Hamilton W.A. (1995), 'Role of sulphate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: a review', *Biofouling*, 8 (3), 165
- Lewandowski Z. (1994), 'Dissolved oxygen gradients near microbially colonized surfaces', in *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*, Geesey G.G., Lewandowski Z. and Flemming H.C., Editors, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 175
- Lewandowski Z., Stoodley P. and Roe F. (1995), 'Internal mass transport in heterogeneous biofilms. Recent advances', in *Corrosion/95*, paper No. 222, NACE International, Houston, TX
- Licina G.J., Nekoksa G. and Howard R.L. (1992), 'An electrochemical method for on-line monitoring of biofilm activity in cooling tower', in *Corrosion/92*, paper No. 177, NACE International, Houston, TX
- Licina G.J. and Nekoksa G. (1993a), 'On-line monitoring of microbiologically influenced corrosion in power plant environments', in *Corrosion/93*, paper No. 403, NACE International, Houston, TX
- Licina G.J., Nekoksa G. and Howard R.L. (1993b), 'The BIOGEORGE™ probe. An electrochemical method for on-line monitoring of biofilm activity', in *Proc. NSF-CONICET Workshop on Biocorrosion and Biofouling Metal/Microbe Interactions*, Videla H.A., Lewandowski Z. and Lutey R.W., Editors, Buckman Laboratories International Inc., Memphis, TN, 122
- Licina G.J., Nekoksa G. and Howard R.L. (1994a), 'An electrochemical method for on-line monitoring of biofilm activity in cooling water using the BIOGEORGE™ probe', in *Microbiologically Influenced Corrosion Testing*, Kearns J.R. and Little B.J., Editors, ASTM Publications STP 1232, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA
- Licina G.J. and Nekoksa G. (1994b), 'Experience with on-line monitoring of biofilms in power plant environment', in *Corrosion/94*, paper No. 257, NACE International, Houston, TX
- Licina G.J. and Nekoksa G. (1995), 'The influence of water chemistry and biocide additions on the response of an on-line biofilm monitor', in *Corrosion/95*, paper No. 527, NACE International, Houston, TX
- Lillard R.S, Moran P.J. and Isaacs H.S. (1992), 'A novel method for generating quantitative local electrochemical impedance spectroscopy', *J. Electrochem. Soc.*, 139 (4), 1007

Little B.J., Wagner P.A., Gerchakov S.M., Walch M. and Mitchell R. (1986), 'Probing microbiologically induced corrosion', *Corrosion*, 42, 689

Little B.J., Wagner P. and Duquette D. (1987), 'Microbiologically induced cathodic depolarization', in *Corrosion/87*, paper No. 370, NACE International, Houston, TX

Lutterbach M.T.S. and de Franca F.P. (1997), 'Biofilm formation monitoring in an industrial open water cooling system', *Revista de Microbiologia*, 28 (2), 106

Lyndsay S.S. and Baedecker M. (1988), 'Determination of aqueous sulfide in contaminated and natural water using the methylene blue method', *Ground-Water Contamination: field methods*, ASTM STP 963, Collins A.G. and Johnson A.I., Editors, American Society for Testing and Materials, 349

## - M

Ma H.Y., Cheng X.L., Chen, S.H., Li G.C., Lei S.B. and Yang H.Q. (1998), 'Theoretical interpretation of impedance spectra for anodic iron dissolution in acidic solutions containing hydrogen sulphide', *Corrosion*, 54, 8

Magot M. (1999), 'La corrosion de l'acier par les bactéries sulfurogènes', *Bull. Soc. Fr. Microbiol.*, 14 (4), 272

Mansfeld F. and Little B.J. (1990a), 'The application of electrochemical techniques for the study of MIC. A critical review', in *Corrosion/90*, paper No. 108, NACE International, Houston, TX

Mansfeld F., Tsai R., Shih H., Little B.J., Ray, R. and Wagner P. (1990b), 'Results of exposure of stainless steels and titanium to natural seawater', in *Corrosion/90*, paper No. 109, NACE International, Houston, TX

Mansfeld F. and Xiao H. (1994a), 'Development of electrochemical test methods for the study of localized corrosion phenomena in biocorrosion', in *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*, Geesey G.G., Lewandowski Z. and Flemming H.C., Editors, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 265

Mansfeld F. and Xiao H. (1994b), 'Electrochemical techniques for detection of localized corrosion phenomena', in *Microbiologically Influenced Corrosion Testing*, Kearns J.R. and Little B.J., Editors, ASTM Publications STP 1232, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 40

Mansfeld F., Chen C., Lee C.C. and Xiao H. (1996), 'The effect of asymmetric electrodes on the analysis of electrochemical impedance and noise data', *Corrosion Science*, 38 (3), 497

Mara D.D. and Williams D.J. (1972), 'The mechanisms of sulfide corrosion by sulfate-reducing bacteria', *Biodeterior. Mater.*, 2, 103

Mierisch A.M. and Taylor S.R. (1998), in *Electrically Based, Microstructural Characterization II*, Gerhardt R.A., Alim M.A., and Taylor S.R., Vol. 500, p.35, Materials Research Society, Warrendale, PA

Miller J.D.A. and Tiller A.K. (1970), 'Microbial corrosion of buried and immersed metal', in *Microbial Aspects of Metallurgy*, Miller J.D.A., Editor, Elsevier, New York, 61

Miller J.D.A. (1981), 'Metals', in *Microbial Biodeterioration*, Rose A.D., Editor, Academic Press, New York, 149

Mollica A. (1992), 'Biofilm and corrosion on active-passive alloys in seawater', *International Biodeterioration and Biodegradation*, 29, 213

Mollica A. and Ventura G. (1993a), 'Use of a biofilm electrochemical monitoring device for an automatic application of antifouling procedures in seawater', in *Proc. 12<sup>th</sup> International Corrosion Congress*, NACE International, Houston, TX, 3807

Mollica A. and Ventura G. (1993b), 'Electrochemical monitoring of biofilm growth and corrosivity in seawater : effect of intermittent chlorization', *OEBALIA*, XIX, Suppl., 313

Monfort Moros N., Frateur I., Tribollet B., Festy D. and Marchal R. (2000), 'Méthode et dispositif de détection de la corrosion induite microbiologiquement', Brevet N°00/06 114

Moosavi A.N., Dawdon J.L., Houghton C.J. and King R.A. (1986), 'The effect of sulphate-reducing bacteria on the corrosion of reinforced concrete', in *Biologically Induced Corrosion*, Dexter S.C., Editor, NACE-8 International Conference Series, NACE International, Houston, TX, 291

Murray J.N., Moran P.J. and Gileadi E. (1988), 'Utilization of the specific pseudocapacitance for determination of the area of corrosion steel structures', *Corrosion*, 44, 8

## - N

Nekoksa G. and Licina G.J. (1993), 'Apparatus for monitoring biofilm activity', in Electric Power Research Institute, Palo Alto, US5246560, USA

Newman R.C., Webster B.J. and Kelly R.G. (1991), 'The electrochemistry of SRB corrosion and related inorganic phenomena', *ISIJ International*, 31, 201

Nielsen P.H., Lee W.C., Lewandowski Z., Morrison M. and Charackils W.G. (1993), 'Corrosion of mild steel in an alternating oxic and anoxic biofilm system', *Biofouling*, 7, 267

## - P

Pankhania I.P. (1988), 'Hydrogen metabolism in sulphate-reducing bacteria and its role in anaerobic corrosion', *Biofouling*, 1, 27

Pedersen A. and Hermansson M. (1989), 'The effects on metal corrosion by *Serratia marcescens* and a *Pseudomonas* sp.', *Biofouling*, 1 (4), 313

Pedersen A. and Hermansson M. (1991), 'Inhibition of metal corrosion by bacteria', *Biofouling*, 3 (1), 1

Peyton B.M. and Trux M.J. (1997), 'In situ biofilm coupon device', in Battelle Memorial Institute, US5641642, USA

Pfenning N. and Widdel F. (1982), 'The bacteria of the sulphur cycle', *Phil. Trans., R. Soc. London B*, 298, 433

Pope D.H., Duquette D.J., Wayne P.C. and Johannes A.H. (1983), 'Microbiologically influenced corrosion : a state of the art review', in *Materials Technology*, 2<sup>nd</sup> edition, MTI, St Louis, MO

Pope D.H., Duquette D.J., Johannes A.H. and Wayne P.C. (1984), 'Microbiologically influenced corrosion of industrial alloys', *Materials Performance*, 23 (4), 14

Postgate J.R. (1984), 'The Sulphate-Reducing Bacteria', 2<sup>nd</sup> edition, Cambridge University Press, Cambridge

- **R**

Revsbech N.P. (1989), 'An oxygen microelectrode with a guard cathode', *Limnol. Oceanogr.*, 34, 474

Rickard D.T. (1969), 'The chemistry of iron sulfide formation at low temperature', *Stockh. Contr. Geol.*, 20, 67

Ringas C. and Robinson F.P.A. (1987), 'Microbial corrosion of iron-based alloy', *J. S. Afr., Inst. Min. Metall.*, 87, 425

Roberge P.R. and Sastri V.S. (1994), 'On-line corrosion monitoring with electrochemical impedance spectroscopy', *Corrosion*, 50, 10

Rosales B.M. (1994), 'Electrochemical sensor of water and of the amount of microbial proliferation in fuel tanks', in *Microbial Corrosion*, European Federation of Corrosion, Institute of Materials, 15, 349

Rosenfeld I.L. and Danilov I.S. (1967), 'Electrochemical aspects of pitting corrosion', *Corrosion Science*, 7, 129

Ruck G.T., Walcott K.J., Thompson N.G. and Barlo T.J. (1985), GRI contract 5082-271-0759 Battelle Columbus Division

Ruseska I., Robbins J. and Costerton J.W. (1982), 'Biocide testing against corrosion-causing oil-field bacteria helps control plugging', *Oil and Gas Journal*, 80, 253

- **S**

Salvago G., Fumagalli G., Cristiani P. and Rocchini G. (1994), 'Biofilm monitoring and on-line control: 20-month experience in seawater', in *Microbial Corrosion*, European Federation of Corrosion, Editors, Institute of Materials, 301

Salvarezza R.C., de Mele M.F.L. and Videla H.A. (1979), 'The use of pitting potential to study the microbial corrosion of 2024 aluminium alloy', *International Biodeterioration Bulletin*, 15 (4), 125

Salvarezza R.C. and Videla H.A. (1980a), 'Passivity breakdown of mild steel in seawater in the presence of sulphate-reducing bacteria', *Corrosion*, 36 (10), 550

Salvarezza R.C. and Videla H.A. (1980b), 'The influence of sulphate reducing bacteria on the electrochemical behaviour of steel in seawater', in *Proc. 5<sup>th</sup> International Congress on Marine Corrosion and Fouling*, Barcelona, Spain, 7

Salvarezza R.C., de Mele M.F.L. and Videla H.A. (1981), 'Redox potential and the microbiological corrosion of aluminium and its alloys in fuel/water systems', *British Corrosion Journal*, 16 (3), 162

Salvarezza R.C., Videla H.A. and Arvia A.J. (1982), 'The electrodisolution and passivation of mild steel in alkaline sulfide solutions', *Corros. Sci.*, 22 (9), 815

Salvarezza R.C., Videla H.A. and Arvia A.J. (1983), 'The electrochemical behavior of mil steel in phosphate-borate-sulfide solutions', *Corros. Sci.*, 23, 717

- Salvarezza R.C. and Videla H.A. (1986), 'Electrochemical behaviour of aluminum in *Cladosporium* resinaz cultures', in *Biodeterioration 6*, Barry S., Houghton D.R., Llewellyn G.C. and O'Rear C.E., Editors, London, CAB International Mycological Institute, U.K., 212
- Schaschl E. (1980), 'Elemental Sulfur as a corrodent in deaerated, neutral aqueous solutions', *Materials Performance*, 19, 9
- Schlegel H.G. (1993), 'General microbiology', 7<sup>th</sup> edition, Cambridge University Press, Cambridge U.K.
- Schmitt G. (1991), 'Effect of elemental sulfur on corrosion in sour gas systems', *Corrosion*, 47, 285
- Schmitt G. (1997), 'Sophisticated electrochemical methods for MIC investigation and monitoring', *Materials and Corrosion*, 48 (9), 586
- Schmitt G. (1999), 'Electrochemical investigations, testing and monitoring of biofilms', in *Bifouling and Materials*, Switzerland, C. 520, 19
- Scotto V., Beggiano M., Marcenaro G. and Dellepiane R. (1993), 'Microbial and biochemical factors affecting the corrosion behaviour of stainless steels in seawater', in *Marine Corrosion of stainless steels : chlorination and microbial effects*, European Federation of Corrosion, Editor, Institute of Materials, 21
- Shoosmith D.W., Taylor P., Bailey M.G. and Owen D.G. (1980), 'The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21°C', *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1007
- Siebert O.W. (1986), 'Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering', Baboian R., Editor, NACE International, Houston, TX, 81
- Starkey R.L. and Wight K.M. (1945), 'Anaerobic corrosion of iron in soil', American Gas Association, New York
- Stern M. and Geary A.L. (1957), 'Electrochemical polarisation. I.A. theoretical analysis of the shape of polarisation curves', *Journal of the Electrochemical Society*, 104, 33
- Stewart P.S., Peyton B.M., Drury W.J. and Murga R. (1993), 'Quantitative observations of heterogeneities in *Pseudomonas aeruginosa* biofilms', *Applied and Environmental Microbiology*, 59, 327
- Stockes P.S.N., Winters M.A., Zuniga P.O. and Schlottenmier D.J. (1994), 'Developments in on-line fouling and corrosion surveillance', in *Microbiologically Influenced Corrosion Testing*, Kearns J.R. and Little B.J., Editors, ASTM Publications STP 1232, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA
- Stoecker J.G. (1984), 'Guide for the investigation of microbiologically induced corrosion', *Materials Performance*, 23 (8), 48
- Stratmann M et Streckel H (1990), 'On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers. I. Verification of the experimental technique', *Corros. Sci.*, 30 (6-7), 681
- Stratmann M et Streckel H (1992), 'Monitoring of blistering for organic coatings by a contact-free measurement', *Werkstoffe Korros.*, 43 (6), 316
- Strommen R.D., Horn H. and Wold K.R. (1993), 'FSM : a unique method for monitoring corrosion of steel piping and vessels', *Materials Performance*, 3

---

**- T**

Tardy-Jacquenod C., Magot M., Laigret F., Kaghad M., Patel B.K., Guezennec J., Matheron R. and Caumette P. (1996), 'Desulfovibrio gabonensis sp. nov., a new moderately halophilic sulfate-reducing bacterium isolated from an oil pipeline', *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 46(3), 710

Thomas C.J., Edyvean R.G.J. and Brook R (1988), 'Biologically enhanced corrosion fatigue', *Biofouling*, 1, 65

Tiller A.K. (1982), 'Aspects of microbial corrosion', in *Corrosion Processes*, Parkins R.N., Editor, Appl. Sci. Publ., London, 115

Tiller A.K. (1985), 'A review of european research effort on microbial corrosion', in *Biologically Induced Corrosion*, Dexter S.C., Editor, NACE-8, NACE International, Houston, TX, 8

Trulear M.G. and Characklis W.G. (1982), 'Dynamics of biofilm processes', *Journal WPCF*, 54, 1288

**- V**

Videla H.A. (1986a), 'Corrosion of mild steel induced by sulphate-reducing bacteria – a study of passivity breakdown by biogenic sulfides', in *Biologically Induced Corrosion*, Dexter S.C., Editor, NACE-8, NACE International, Houston, TX, 162

Videla H.A. (1986b), 'The action of *Cladosporium resiniae* growth on the electrochemical behavior of aluminum', in *Biologically Induced Corrosion*, Dexter S.C., Editor, NACE-8, NACE International, Houston, TX, 215

Videla H.A., de Mele M.F.L. and Brankevich G.J. (1987), 'Microfouling of several metal surfaces in polluted seawater and its relation with corrosion', in *Corrosion/87*, paper No. 365, NACE International, Houston, TX

Videla H.A. (1988), 'Electrochemical interpretation of the role of microorganisms in corrosion', in *Biodeterioration 7*, Houghton D.R., Smith R.N. and Eggins H.O.W., Editors, Elsevier Applied Science, London, 359

Videla H.A. (1989), 'Metal dissolution/redox in biofilms', in *Structure and Function of Biofilms*, Characklis W.G. and Wilderer P.A., Editors, John Wiley & Sons, Chichester, U.K., 301

Videla H.A., de Mele M.F.L., Silva R.A., Bianchi F. and Gonzales Canales C. (1990), 'A practical approach to the study of the interaction between biofouling and passive layers on mild steel and stainless steel in cooling water', in *Corrosion/90*, paper No. 124, NACE International, Houston, TX

Videla H.A. (1991a), 'Microbially induced corrosion : an updated overview', in *Biodeterioration 8*, Rossmore H.W., Editor, Elsevier Applied Science Ltd., London, 63

Videla H.A., Guiamet P.S., Pardini O.R., Echarte E., Trujillo D. and Freitas M.M.S. (1991b), 'Monitoring biofilms and MIC in an oilfield cater injection system', in *Corrosion/91*, paper No. 103, NACE International, Houston, TX

Videla H.A. and Characklis W.G. (1992), 'Biofouling and microbially influenced corrosion', *International Biodeterioration & Biodegradation*, 29 (3-4), 195

Videla H.A., Gomez de Savari S.G. and de Mele M.F.L. (1993), 'Early stages of bacterial biofilm and cathodic protection interactions in marine environments', in *Proceedings of 12<sup>th</sup> International Corrosion Congress*, NACE International, Houston, TX, 5B, 3687

Videla H.A. (1994), 'Biocorrosion of nonferrous metal surfaces', in *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*, Geesey G.G., Lewandowski Z. and Flemming H.C., Editors, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 223

Videla H.A., Viera M.R., Guiamet P.S. and Staibano Alais J.C. (1995a), 'Effect of dissolved ozone on the passive behaviour of heat exchanger structural materials. Biocidal efficacy on bacterial biofilms', in *Corrosion/95*, paper No. 199, NACE International, Houston, TX

Videla H.A., Viera M.R., Guiamet P.S. and Staibano Alais J.C. (1995b), 'Combined action of oxidizing biocides for controlling biofilms and MIC', *Materials Performance*, 34, 40

Videla H.A. (1996), 'Corrosion inhibition in the presence of microbial corrosion', in *Corrosion/96*, paper 223, NACE International, Houston, TX

Von Wolzogen Kühr G.A.H. and Van der Vlugt L.R. (1934), 'De grafiteering van gietijzer als electrobiochemisch proces in anaerobe gronden', *Water (den Haag)*, 18, 147 (Traduction dans *Corrosion* (1961), 17, 293)

## - W

Wagner P.A. and Ray R.I. (1994), 'Surface analytical techniques for microbiologically influenced corrosion. A review', in *Microbiologically Influenced Corrosion Testing*, Kearns J.R. and Little B.J., Editors, ASTM Publication STP 1232, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 153

Weimer P.J. and Ng T.K. (1988), 'Use of continuous culture to assess biocorrosion by sulphate-reducing bacteria', in *Corrosion/88*, paper No. 90, NACE International, Houston, TX

Westlake D.W.S., Semple K. and Obuekwe C.D. (1986), 'Corrosion by ferric iron-reducing bacteria isolated from oil production systems', in *Biologically induced corrosion*, Dexter S.C., Editor, NACE-8 International Corrosion Conference Series, NACE International, Houston, 195

Whitham T.S. (1995), 'Challenges to the prediction and monitoring of microbially influenced corrosion in the oil industry', *Microbial Corrosion*, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International EFC Workshop, Tiller A.K. and C.A.C. Sequeira, Editors, EFC Publications N°15, The Institute of Materials

Whitham T. and Huizinga S. (1997), 'Evaluation of electrochemical noise analysis as an on-line monitoring tool to distinguish between biofilm-associated localised corrosion and oxygen corrosion', *Aspects of Microbially Induced Corrosion*, Thierry D., Editor, EFC Publications N°22, The Institute of Materials

Widdel F. and Pfennig N. (1977), 'A new, anaerobic, sporing, acetate-oxidizing sulphate-reducing bacterium', *Arch. Microbiol.*, 112

Winters M.A., Stokes P.S.N., Zuniga P.O. and Schlottenmier D.J. (1993), 'Developments in on-line corrosion and fouling monitoring in cooling water systems', in *Corrosion/93*, paper No. 392, NACE International, Houston, TX

Wittman M.W. and Taylor S.R. (1995), in *Advances in Corrosion Protection by Organic coatings II*, Scantlebury J.D. and Kendig M.W., Editors, PV 95-13, p.158, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ

**- Z**

Zhao J.G., Frankel G., and McCreery R.L. (1998), 'Corrosion protection of untreated AA-2024-T3 in chloride solution by a chromate conversion coating monitored with Raman spectroscopy', *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2258

Zou F. and Thierry D. (1997), 'Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings', *Electrochem. Acta*, **42**, 3293

## Liste des abréviations et des symboles

### Abréviations

AE : anneau externe  
 AI : anneau intermédiaire  
 AFM : microscope à force atomique  
 ATP : adénosine tri-phosphate  
 BEC : biocorrosion à électrodes concentriques (capteur de)  
 BSR : bactérie sulfato-réductrice  
 CABAS : corrosion des aciers par bactéries anaérobies sulfato-réductrices  
 CBEC : crayon de biocorrosion à électrodes concentriques (capteur)  
 DC : disque central  
 DO : densité optique  
 dsp : densité spectrale de puissance  
 ECS : électrode de référence au calomel saturé  
 EMS : eau de mer synthétique  
 M : métal  
 FAB fermentation avec bactéries (milieu de)  
 FSB : fermentation sans bactéries (milieu de)  
 MEB : microscope électronique à balayage  
 MET : microscope électronique à transmission  
 MLS : milieu lactate et eau de mer synthétique  
 MME : mesure à micro-électrodes (sonde de)  
 ppm : partie par million  
 ppt : partie par millier  
 SBEC : secondaire de biocorrosion à électrodes concentriques (capteur de)  
 SDEX : spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X  
 SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique  
 SPE : substances polymériques extracellulaires  
 ZRA : ampèremètre à résistance nulle

### Symboles :

$\beta_a, \beta_c$  : pentes de Tafel anodique et cathodique  
 $\varphi$  : phase  
 $\kappa$  : conductivité de l'électrolyte  
 $\rho$  : densité du métal  
 $\rho_m$  : résistivité du métal  
 $\omega$  : pulsation  
 $\Phi, V$  ou  $E$  : potentiel  
 $\Psi$  : densité spectrale de puissance

B : constante de Tafel  
 C : capacité  
 d : distance  
 f : fréquence  
 FC : coefficient d'empreinte  
 G : gain  
 $I_{\text{corr}}$  : courant de corrosion  
 $i_{\text{corr}}$  : densité de courant de corrosion  
 $i_{\text{local}}$  : densité de courant local  
 $\text{Im}(Z)$  : partie imaginaire de Z  
 j : nombre imaginaire  
 k : poids équivalent du métal  
 R : vitesse de corrosion  
 $R_e$  : résistance d'électrolyte  
 $\text{Re}(Z)$  : partie réelle de Z  
 $R_p$  : résistance de polarisation  
 $S_{\text{corr}}$  : surface corrodée  
 t : temps  
 Z : impédance

## Liste des figures et des tableaux

### Listes des figures :

- figure 1 : formation du biofilm (d'après Beardwood, 1995)
- figure 2 : structure du biofilm (d'après Costerton, 1994)
- figure 3 : cycle du soufre dans la nature (d'après Booth, 1971)
- figure 4 : représentation non stœchiométrique de l'oxydation microbiologique des composés organiques du soufre (d'après Cragnolino et al., 1984)
- figure 5 : cycle métabolique par réduction microbiologique du sulfate (d'après Cragnolino et al., 1984)
- figure 6 : représentation des processus de transport et de transformation lors de la biocorrosion de l'acier au carbone dans un biofilm anaérobie stricte (d'après Lee et al., 1995)
- figure 7 : représentation des processus de transport et de transformation lors de la biocorrosion de l'acier au carbone dans un biofilm aérobie/anaérobie (d'après Lee et al., 1995)
- figure 8 : capteur BIOGEORGE™ (d'après Licina et al., 1993a)
- figure 9 : capteur Bioscan™ (d'après Chalut et al., 1995)
- figure 10 : système Robbins (d'après Ruseska et al., 1982)
- figure 11 : réactions anodiques et cathodiques lors d'un couplage galvanique dans une cellule électrochimique
- figure 12 : représentation du couplage galvanique par les courbes courant/tension pour les métaux  $M_1$  et  $M_2$
- figure 13 : capteur de biocorrosion à électrodes concentriques (capteur BEC)
- figure 14 : montage expérimental pour le suivi de biocorrosion en laboratoire
- figure 15 : acquisition des grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion
- figure 16 : montage électrique pour l'obtention des courbes courant/tension
- figure 17 : schématisation du métabolisme de la souche *Desulfovibrio gabonensis* (adaptation d'après Cragnolino et al., 1984)
- figure 18 : montage expérimental d'alimentation bactérienne et d'investigation électrochimique pour une expérience de biocorrosion
- figure 19 : développement de biofilm à la surface du capteur BEC
- figure 20 : amorçage électrochimique de la biocorrosion sur le capteur BEC
- figure 21 : mesure du courant de corrosion circulant entre le disque central et l'anneau externe d'un capteur BEC
- figure 22 : grandeurs électrochimiques lors de la formation du biofilm sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 23 : grandeurs électrochimiques lors de l'amorçage électrochimique de biocorrosion sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 24 : grandeurs électrochimiques lors de la mesure du courant de corrosion après conditionnement électrochimique sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 25 : grandeurs électrochimiques lors de la phase équivalente à la formation de biofilm sur un capteur BEC en conditions abiotiques
- figure 26 : grandeurs électrochimiques lors de l'amorçage électrochimique de biocorrosion sur un capteur BEC en conditions abiotiques
- figure 27 : grandeurs électrochimiques lors de la mesure de courant de corrosion après conditionnement électrochimique sur un capteur BEC en conditions abiotiques
- figure 28 : courbes courant/tension du disque central pour une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques

- 
- figure 29 : courbes courant/tension de l'anneau externe pour une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 30 : courbes courant/tension du disque central relatives à l'expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions abiotiques
- figure 31 : courbes courant/tension de l'anneau externe relatives à l'expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions abiotiques
- figure 32 : concentrations en espèces chimiques avant et après passage dans la cellule d'électrochimie pour une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions biotiques
- figure 33 : concentrations en espèces chimiques avant et après passage dans la cellule d'électrochimie pour une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions abiotiques
- figure 34 : disque central après une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions biotiques
- figure 35 : biofilm présent sur le disque central après une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions biotiques
- figure 36 : disque central après une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions biotiques
- figure 37 : détail de la piqûre de corrosion sur le disque central après une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions biotiques
- figure 38 : détail de l'anneau externe par MEB après une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions biotiques
- figure 39 : biofilm présent sur l'anneau externe après une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions biotiques
- figure 40 : film de FeS présent sur l'anneau externe après une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions biotiques
- figure 41 : disque central après une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions abiotiques
- figure 42 : piqûres de corrosion du disque central après une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions abiotiques
- figure 43 : corrosion uniforme sur l'anneau externe après une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions abiotiques
- figure 44 : détail de l'anneau externe après une biocorrosion amorcée électrochimiquement en conditions abiotiques
- figure 45 amorçage mécanique de biocorrosion par grattage sur le capteur BEC
- figure 46 : grandeurs électrochimiques lors de la formation du biofilm sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 47 : grandeurs électrochimiques lors de la mesure de biocorrosion sur un capteur BEC en conditions biotiques après amorçage mécanique
- figure 48 : grandeurs électrochimiques lors de l'étape équivalente à la formation du biofilm sur un capteur BEC en conditions abiotiques
- figure 49 : enregistrement des constantes électrochimiques lors de la mesure du courant de corrosion sur un capteur BEC en conditions abiotiques après amorçage mécanique
- figure 50 : courbes courant/tension du disque central relatives à une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 51 : courbes courant/tension de l'anneau externe relatives à une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 52 : courbes courant/tension du disque central relatives à une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur un capteur BEC en conditions abiotiques
- figure 53 : courbes courant/tension de l'anneau externe relatives à une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur un capteur BEC en conditions abiotiques

- 
- figure 54 : concentrations en espèces chimiques avant et après passage dans la cellule d'électrochimie pour une biocorrosion amorcée mécaniquement en conditions biotiques
- figure 55 : concentrations en espèces chimiques avant et après passage dans la cellule d'électrochimie pour une biocorrosion amorcée mécaniquement en conditions abiotiques
- figure 56 : biofilm présent sur le disque central après une biocorrosion amorcée mécaniquement en conditions biotiques
- figure 57 : biofilm présent sur l'anneau externe après une biocorrosion amorcée mécaniquement en conditions biotiques
- figure 58 : dissolution du disque central après une biocorrosion amorcée mécaniquement en conditions biotiques
- figure 59 : détail d'une piqûre de corrosion sur le disque central après une biocorrosion amorcée mécaniquement en conditions biotiques
- figure 60 : piqûres de corrosion sur l'anneau externe après une biocorrosion amorcée mécaniquement en conditions biotiques
- figure 61 : détail du disque central après une biocorrosion amorcée mécaniquement en conditions abiotiques
- figure 62 : détail de l'anneau externe après biocorrosion amorcée mécaniquement en conditions abiotiques
- figure 63 : schématisation des courbes courant/tension lors d'un amorçage électrochimique de biocorrosion
- figure 64 : schématisation des courbes courant/tension lors d'un amorçage mécanique de biocorrosion
- figure 65 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion avec formation de biofilm et conditionnement simultanés sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 66 : disque central après une expérience de biocorrosion avec formation de biofilm et conditionnement simultanés
- figure 67 : anneau externe après une expérience de biocorrosion avec formation de biofilm et conditionnement simultanés
- figure 68 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion amorcée par pulse électrochimique sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 69 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion avec amorçage électrochimique de courte durée sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 70 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion avec amorçage électrochimique de forte intensité sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 71 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion avec un amorçage électrochimique nulle sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 72 : capteur SBEC
- figure 73 : capteur CBEC
- figure 74 : schématisation de la répartition du biofilm sur le capteur CBEC
- figure 75 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques avec injection de glutaraldéhyde
- figure 76 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques avec injection d'eau de Javel
- figure 77 : grandeurs électrochimiques lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement avec changement de milieu, sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 78 : suivi de biocorrosion par le système CABAS dans le port de Brest, France
- figure 79 : capteur BEC mis en place sur un pilier de support du port de Brest, France
- figure 80 : sonde MME à fils d'argent
- figure 81 : détail d'une sonde MME
- figure 82 : montage expérimental pour la réalisation de cartographies de densité de courant

- 
- figure 83 : cycle de mesure avec déplacements de la sonde MME et de la cellule d'électrochimie
- figure 84 : schématisation du déplacement relatif dans le plan X-Y de la sonde MME
- figure 85 : cellule de biocorrosion montée sur table X-Y-Z
- figure 86 : caméra vidéo et cellule de biocorrosion
- figure 87 : schéma de principe de la mesure de la chute ohmique
- figure 88 : montage électrique d'acquisition pour cartographie de densité de courant
- figure 89 : cartographie pour une polarisation anodique de  $5 \mu\text{A}$  du disque central
- figure 90 : cartographie pour une polarisation cathodique de  $5 \mu\text{A}$  du disque central
- figure 91 : cartographie avec micro-électrodes de platine pour une polarisation anodique de  $5 \mu\text{A}$  du disque central en milieu aérobie
- figure 92 : cartographie avec micro-électrodes de platine pour une polarisation anodique de  $5 \mu\text{A}$  du disque central en milieu anaérobie
- figure 93 : cartographie avec micro-électrodes d'argent pour une polarisation anodique de  $5 \mu\text{A}$  du disque central en milieu aérobie
- figure 94 : cartographie avec micro-électrodes d'argent pour une polarisation anodique de  $5 \mu\text{A}$  du disque central en milieu anaérobie
- figure 95 : cartographie au temps  $t=0$  heure
- figure 96 : cartographie au temps  $t=2$  heures
- figure 97 : cartographie au temps  $t=4$  heures
- figure 98 : polarisation de  $2 \mu\text{A}$
- figure 99 : polarisation de  $4 \mu\text{A}$
- figure 100 : polarisation de  $6 \mu\text{A}$
- figure 101 : polarisation de  $8 \mu\text{A}$
- figure 102 : courant global par intégration des cartographies fonction du courant de polarisation
- figure 103 : cartographie après traitement mathématique pour une polarisation de  $2 \mu\text{A}$
- figure 104 : cartographie après traitement mathématique pour une polarisation de  $4 \mu\text{A}$
- figure 105 : cartographie après traitement mathématique pour une polarisation de  $6 \mu\text{A}$
- figure 106 : cartographie après traitement mathématique pour une polarisation de  $8 \mu\text{A}$
- figure 107 : valeur brute et après traitement mathématique du courant global fonction du courant de polarisation
- figure 108 : densités de courant sur un coupon métallique en milieu EMS au temps initial
- figure 109 : densités de courant sur un coupon métallique en milieu FAB après formation de biofilm
- figure 110 : densités de courant sur un coupon métallique en milieu FAB après amorçage mécanique de biocorrosion
- figure 111 : densités de courant sur un coupon métallique en milieu FAB 24 heures après amorçage mécanique de biocorrosion
- figure 112 : récapitulatif complet d'une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur un coupon unique d'acier au carbone en présence de bactéries sulfato-réductrices.
- figure 113 : densités de courant après amorçage mécanique de biocorrosion sur un coupon métallique en conditions biotiques
- figure 114 : densités de courant 144 heures après amorçage mécanique de biocorrosion sur un coupon métallique en conditions biotiques
- figure 115 : piqûres de biocorrosion à la surface du coupon métallique
- figure 116 : pénétration des piqûres de biocorrosion à la surface du coupon métallique

- figure 117 : modèle de Randles pour une interface métal/électrolyte
- figure 118 : représentation de Nyquist
- figure 119 : représentation de Bode
- figure 120 : montage pour l'investigation par spectroscopie d'impédance électrochimique
- figure 121 : impédance électrochimique du disque central au temps initial
- figure 122 : impédance électrochimique de l'anneau externe au temps initial
- figure 123 : impédance électrochimique du disque central après formation du biofilm
- figure 124 : impédance électrochimique de l'anneau externe après formation du biofilm
- figure 125 : impédance électrochimique du disque central après conditionnement électrochimique
- figure 126 : impédance électrochimique de l'anneau externe après conditionnement électrochimique
- figure 127 : impédance électrochimique du disque central avec un courant anodique de corrosion de  $2,7 \mu\text{A}$
- figure 128 : impédance électrochimique de l'anneau externe avec un courant cathodique de corrosion de  $2,7 \mu\text{A}$
- figure 129 : résistance de polarisation et capacité pour le disque central lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 130 : résistance de polarisation et capacité pour l'anneau externe lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 131 : impédance électrochimique du disque central après grattage mécanique
- figure 132 : impédance électrochimique de l'anneau externe après grattage mécanique
- figure 133 : impédance électrochimique du disque central avec un courant anodique de corrosion de  $5,3 \mu\text{A}$
- figure 134 : impédance électrochimique de l'anneau externe avec un courant cathodique de corrosion de  $5,3 \mu\text{A}$
- figure 135 : résistance de polarisation et capacité pour le disque central lors d'une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 136 : résistance de polarisation et capacité pour l'anneau externe lors d'une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur un capteur BEC en conditions biotiques
- figure 137 : impédance électrochimique au temps initial sur coupon métallique
- Figure 138 : impédance électrochimique après formation de biofilm sur coupon métallique
- Figure 139 : impédance électrochimique après grattage mécanique sur coupon métallique
- figure 140 : impédance électrochimique 24 heures après injection d'eau de Javel lors d'une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur coupon métallique
- figure 141 : définition idéalisée du bruit électrochimique en tension
- figure 142 : définition idéalisée du bruit électrochimique en courant
- figure 143 : chaîne de mesure du bruit électrochimique en courant et en potentiel
- figure 144 : enregistrements temporels mesurés avec une résistance de  $1\text{k}\Omega$  (courbe A) et avec le capteur en conditions passivantes (courbe B)
- figure 145 : dsp correspondant aux enregistrements temporels mesurés sur une résistance de  $1\text{k}\Omega$  (courbe A) et à partir du capteur en conditions passivantes (courbe B)
- figure 146 : enregistrement temporel avec transitoires de courant de type montée brutale-chute exponentielle
- figure 147 : enregistrements temporels associés à une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions abiotiques (courbe A) et en présence de bactéries sulfato-réductrices (courbe B)
- figure 148 : dsp associées à une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions abiotiques (courbe A) et en présence de bactéries sulfato-réductrices (courbe B)
- figure 149 : fluctuations de potentiel et de courant après 24 heures de mesure de corrosion lors d'une biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur BEC en conditions biotiques

- figure 150 : fluctuations de potentiel et de courant après 48 heures de mesure de corrosion lors d'une biocorrosion amorcée électrochimiquement sur capteur BEC en conditions biotiques
- figure 151 : fluctuations de courant avec changement de milieu d'alimentation lors d'une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur capteur BEC en conditions biotiques
- figure 152 : détail d'un transitoire de courant après 24 heures de mesure de corrosion lors d'une biocorrosion amorcée électrochimiquement sur capteur BEC en conditions biotiques
- figure 153 : fluctuations de potentiel et de courant après 24 heures de mesure de courant lors d'une biocorrosion amorcée mécaniquement sur capteur BEC en conditions biotiques
- figure 154 : fluctuations de courant avant et après changement de milieu lors d'une biocorrosion amorcée mécaniquement sur capteur BEC en conditions biotiques
- figure 155 : fluctuations de courant après changement de milieu lors d'une biocorrosion amorcée mécaniquement sur capteur BEC en conditions biotiques
- figure 156 : fluctuations de potentiel avant amorçage mécanique lors d'une expérience de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques
- figure 157 : fluctuations de potentiel corrigées de la dérive avant amorçage mécanique lors d'une expérience de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques
- figure 158 : fluctuations de potentiel corrigées de la dérive après amorçage mécanique lors d'une expérience de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques
- figure 159 : fluctuations de potentiel corrigées de la dérive 24 heures après amorçage mécanique lors d'une expérience de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques
- figure 160 : fluctuations de potentiel corrigées de la dérive 96 heures après amorçage mécanique lors d'une expérience de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques
- figure 161 : fluctuations de potentiel corrigées de la dérive 192 heures après amorçage mécanique lors d'une expérience de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques
- figure 162 : fluctuations de potentiel corrigées de la dérive 24 heures après injection de biocide lors d'une expérience de biocorrosion amorcée mécaniquement sur coupon métallique en conditions biotiques

#### Listes des tableaux :

- tableau 1 : séquence réactionnelle de la théorie de la dépolarisation cathodique
- tableau 2 : vitesses de corrosion de l'acier doux par l'activité des BSR en absence et en présence d'oxygène
- tableau 3 : méthodes de détection du biofilm et de la corrosion influencée microbiologiquement
- tableau 4 : caractéristiques géométriques des électrodes constitutives du capteur de biocorrosion à électrodes concentriques (capteur BEC)
- tableau 5 : pourcentages élémentaires de l'acier au carbone du capteur BEC
- tableau 6 : caractéristiques géométriques de la cellule d'électrochimie
- tableau 7 : composition en g/L du milieu contenu dans le barillet 1
- tableau 8 : composition en g/L du milieu contenu dans le barillet 2
- tableau 9 : composition en g/L du milieu de préculture pour le démarrage de la culture bactérienne
- tableau 10 : composition en g/L d'un milieu gélosé pour évaluation de la pureté d'une culture de bactéries sulfato-réductrices
- tableau 11 : milieux secondaires utilisés lors d'expériences de biocorrosion
- tableau 12 : chronologie des changements de milieux et de paramètres électrochimiques lors d'un amorçage électrochimique de biocorrosion sur un capteur BEC
- tableau 13 : chronologie des changements de milieux et paramètres électrochimiques pour un amorçage mécanique de biocorrosion sur capteur à électrodes concentriques
- tableau 14 : caractéristiques géométriques des électrodes constitutives du capteur SBEC

---

tableau 15: caractéristiques géométriques des électrodes constitutives du capteur CBEC

tableau 16 : récapitulatif pour une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur SBEC en conditions biotiques

tableau 17 : récapitulatif pour une expérience de biocorrosion amorcée électrochimiquement sur un capteur CBEC en conditions biotiques

tableau 18 : grandeurs électrochimiques obtenues par traitement de cartographie pour une expérience de biocorrosion avec amorçage mécanique sur un coupon métallique en conditions biotiques

tableau 19 : configurations expérimentales pour une étude par SIE lors d'une expérience de biocorrosion

tableau 20 : valeurs obtenues par traitement des diagrammes après couplage lors d'une biocorrosion avec conditionnement électrochimique sur capteur BEC en conditions biotiques

tableau 21 : valeurs obtenues par traitement des diagrammes au temps initial et après formation de biofilm sur capteur BEC en conditions biotiques

tableau 22 : valeurs obtenues par traitement des diagrammes après couplage lors d'une biocorrosion amorcée mécaniquement sur capteur BEC en conditions biotiques

tableau 23 : valeurs obtenues par traitement des diagrammes après grattage mécanique de biocorrosion sur coupon métallique en conditions biotiques

**Résumé :** ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude de la corrosion influencée microbiologiquement des aciers au carbone et plus particulièrement dans le cas de milieux anaérobies salins (3% de NaCl) contenant des bactéries sulfato-réductrices (*Desulfovibrio gabonensis*, DSM 10636).

Dans ces milieux, des corrosions fulgurantes par piqûre prennent place sous le biofilm recouvrant le substrat métallique. Un capteur à électrodes concentriques permet d'amorcer le phénomène de biocorrosion en recréant les conditions propices à un démarrage de piqûre, puis en mesurant le courant de corrosion résultant.

L'amorce de piqûre est réalisée par conditionnement électrochimique des électrodes constitutives du capteur ou par une suppression locale du biofilm par grattage mécanique, conduisant à une corrosion de type galvanique qui sera par la suite entretenue par le métabolisme bactérien. Ce protocole est applicable à une étude sur site industriel pour la détection et le suivi du comportement vis à vis de la biocorrosion des structures métalliques (brevet EN 00/06114, mai 2000).

Par la suite, une application à caractère fondamental utilise le capteur de biocorrosion pour des études par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), par Analyse du Bruit Electrochimique et par cartographie de courant à l'aide de micro-électrodes. La technique de SIE met ainsi en évidence l'importance des produits de corrosion (FeS) dans l'amorce de la biocorrosion sur un acier au carbone. De plus, selon la méthode d'amorçage appliquée, l'analyse de bruit électrochimique fait apparaître des processus supplémentaires (dégagement gazeux) qui perturbent la détection de la biocorrosion. L'initiation de la biocorrosion sur une surface propre à proximité d'un biofilm est confirmée par la cartographie de courant.

Ces différents résultats ont donc amené à considérer le capteur à électrodes concentriques comme un outil indispensable pour une étude de la biocorrosion en laboratoire ou sur site industriel.

**Abstract :** this work concerns the microbiologically influenced corrosion of carbon steels in saline anaerobic media (3% of NaCl) containing sulfato-reducing bacteria (*Desulfovibrio gabonensis*, DSM 10636).

In these media, extreme localised corrosion occurs by pitting under the biofilm covering the metallic substrate. A sensor with concentric electrodes was designed to initiate the phenomenon of biocorrosion, recreating the favourable conditions for growth of a corrosion pit, and then measuring the corrosion current maintained by bacterial activity.

The pit initiation was achieved through either of two methods. The electrochemical conditioning involved driving the potential difference between inner and outer electrodes to values corresponding to a galvanic corrosion that can be maintained by the bacterial metabolism. The mechanical process involved removal of a portion of the biofilm by scratching, yielding galvanic potential differences equivalent to that found by the conditioning technique. This protocol was found to be applicable to a biocorrosion study on industrial site for the monitoring of the metallic structures deterioration (patent EN 00/06114, May 2000).

Thereafter, a fundamental application uses the biocorrosion sensor for Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Electrochemical Noise Analysis (ENA) and current density cartography by the means of micro-electrodes. Thus, the EIS technique reveals the importance of the FeS corrosion products for initiation of biocorrosion start on carbon steel. In addition, depending on the method used to create a pit, the ENA gives rise to supplementary processes (gaseous release) disturbing the biocorrosion detection. The beginning of a biocorrosion process on a clean surface surrounded with biofilm was confirmed by the current density cartography.

These different results establish the sensor with concentric electrodes as an indispensable tool for biocorrosion studies, both in the laboratory and on industrial sites.